



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Câmpus de São José do Rio Preto

Bruno Trevizan Franzin

Caracterização térmica e físico-química do sistema  
argila-8-hidroxiquinolina na remoção de íons  
Fe(III), Ni(II) e Co(II)

São José do Rio Preto  
2015

Bruno Trevizan Franzin

Caracterização térmica e físico-química do sistema  
argila-8-hidroxiquinolina na remoção de íons  
Fe(III), Ni(II) e Co(II)

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre Química, junto ao Programa de Pós-Graduação Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis  
Fertonani

Coorientador: Profa. Dra. Iêda Aparecida  
Pastre

São José do Rio Preto  
2015

Franzin, Bruno Trevizan.

Caracterização térmica e físico-química do sistema argila-8-hidroxiquinolina na remoção de íons Fe(III), Ni(II) e Co(II) / Bruno Trevizan Franzin. -- São José do Rio Preto, 2015  
89 f. : il., tabs.

Orientador: Fernando Luis Fertoni  
Coorientador: Iêda Aparecida Pastre  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química. 2. Eletroquímica. 3. Argila. 4. Montmorilonita. 5. Íons metálicos. 6. Adsorção. I. Fertoni, Fernando Luis. II. Pastre, Iêda Aparecida. III. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU – 541.13

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca IBILCE  
UNESP – Câmpus São José do Rio Preto

Bruno Trevizan Franzin

Caracterização térmica e físico-química do sistema  
argila-8-hidroxiquinolina na remoção de íons  
Fe(III), Ni(II) e Co(II)

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Iêda Aparecida Pastre Fertoni  
UNESP – São José do Rio Preto  
Co-Orientador

Profa. Dra. Marisa Spirandelli Crespi  
UNESP – Araraquara

Profa. Dra. Marcia Cristina Bisinoti  
UNESP – São José do Rio Preto

São José do Rio Preto  
01 de junho de 2015

*Dedico a realização deste estudo aos meus Pais,  
Pedro e Sueli e as amizades sempre presentes e  
construídas ao longo desta caminhada*

## **Agradecimentos**

Inicialmente agradeço aos meus Pais, PEDRO e SUELI pelo apoio incondicional, amor, preocupação, paciência, conforto, confiança depositada ao longo dessa caminhada, as avós: Alice e Nita; tias: Rose e Mara; tios: Paulo, Mauro, Marcio, Marcos, Dico, Nezinho; primos: Mateus, Henrique, André, Ana e demais familiares pelo incentivo, preocupação.

Aos amigos e parceiros que fazem parte do círculo de amizade desde a Graduação: Airton, Olavo, Mirelle e o Filipe, que mesmo ao longo desse período de Pós-graduação sendo cidadão Londrinense tivemos a mesma amizade. Agradeço pelos conselhos, oportunidades proporcionadas, confiança, desafios enfrentados e momentos de descontração e diversão.

Um agradecimento especial ao amigo/irmão Airton, pelo companheirismo, conselhos, oportunidades proporcionadas, confiança, paciência, incentivos, desafios enfrentados, além das diversas viagens e momentos descontração.

Aos companheiros da equipe e família do Laboratório de Fotoquímica, ainda não citados com os quais trabalhei e aprendi, são eles: Cecilia Zito, Maressa, Vagner (Resmunguento, Resmungão no Português de Portugal), Lucas (Juventino), Matheus (Zé), Carla Suiane, Fernando Peres (Cachaça), Mayara Yukiko, Bruna Cassante, Fernando Rodriguês, Fernando Guedes e o pessoal da velha guarda com quem pude conviver no dia a dia: Rafael (Gaúcho), Leticia (Lechuga), Gabriel (Modelo), Paulo (Yaguron), Bruno Binhardi, Rafael Nunes, André (Japonês), Lucas (Biscoitinho), Bruno, Danielly Garcia, agradeço pelas oportunidades e aprendizados possibilitados pela convivência harmoniosa e trabalhos desenvolvidos.

Agradecimento especial, a Cecilia Zito, pelo trabalho, confiança e paciência ao longo desse período e ainda pelo aprendizado e desenvolvimento proporcionado pela experiência de uma co-orientação e de desenvolver um trabalho em equipe e ao Vagner (Resmunguento, Nhenhé) pela oportunidade de trabalharmos no dia a dia e poder aprender.

As importantes e novas amizades e agregados do PPG Química Laís, Hortência, Maria Eduarda, George, Pedro (Indiano), pelos conselhos, trabalhos e claro pelos butecos e churrascos que conseguimos nos unir.

Agradeço ao Prof. Dr. Fernanando Luis Fertoni, pela orientação ao longo deste anos, desde de a IC, pelas lições, ensinamentos, por momentos de descontração e acima de tudo pelo crescimento pessoal fruto de seu trabalho, confiança depositada, dedicação, preocupação, insistência e inúmeras oportunidades proporcionadas, entre as quais destaca-se a possibilidade de realização de um período de estágio no exterior (Universidade de Lisboa – Portugal).

Não posso deixar de ressaltar a imensa contribuição da Profa. Dra. Iêda Aparecida Pastre, pela coorientação, dedicação e importantes aprendizados e crescimento científico e pessoal, fruto de sua incansável dedicação pelo trabalho e respeito pelas pessoas.

Aproveito para agradecer por ter conhecido, aprendido e trabalhado sob a tutela da Profa. Cristina Oliveira, Profa. Filomena Camões e Prof. Ricardo Bettencourt, na Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, além do Prof. Manuel Mattos (ISEL), Sr. Jorge Camões e Sr. Carlos.

Agradeço o apoio dos funcionários Daniela, Claudinei (Clau), Jucilene, Eliane (Lili), Nilson, Rita, Glauca, Dulce pela disposição, atenção e apoio sempre prestados.

Um agradecimento especial as equipes do DQCA deste instituto pela possibilidade de parceria e uso de equipamentos, do laboratório de Biomateriais e Nanotecnologia, Profa. Vera Ap. e Prof. Márcio Tiera; Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica, Prof. Maurício Boscolo; Laboratório de Estudos em Ciências Ambientais (LECA), Profs. Marcia e Altair; Laboratório de Estudos em Peptídeos (LEPE), Profa. Marcia Cabrera; Laboratório de Materiais para Sustentabilidade (LabMatSus), Prof. Diogo Volanti.

Ao Laboratório de Amido e Panificação do Departamento de Departamento de Engenharia e Tecnologia de Alimentos, deste instituto, da Profa.

Célia e em especial a doutoranda Mariana Costa pela possibilidade de uso do difratômetro de raio X.

Ao laboratório de Análise Térmica do IQ – Unesp- Araraquara, Profa. Marisa Spirandeli Crespi e Prof. Clóvis Augusto Ribeiro e em especial a doutoranda Lilian de Moura Torquato pela utilização dos equipamento de análise térmica.

Agradeço ao LME-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e em especial ao Sr. Sebastião Dametto e Prof. Marcelo, do Departamento de Físico-Química IQ – Araraquara.

Agradeço a CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela bolsa concedida.

Finalmente agradeço a Deus pela vida, oportunidades proporcionadas, fé, obstinação, confiança proporcionada, pela força dada para enfrentar os desafios e obstáculos desta importante etapa da vida.

“A felicidade não se resume na ausência de problemas,  
mas sim na sua capacidade de lidar com eles”

Albert Einstein

## RESUMO

As atividades antrópicas e o aumento populacional acarretam danos ao ambiente, principalmente nas fontes de águas, que vem recebendo despejos contendo poluentes potencialmente tóxicos e não biodegradáveis, entre eles os íons metálicos, problemática na qual o presente estudo está inserido. Para tanto avaliou-se o comportamento do sistema binário argila-8-hidroxiquinolina em suspensão aquosa e em estado sólido, na ausência e presença dos íons metálicos, Fe(III), Ni(II) e Co(II). Os sistemas em suspensão aquosa foram avaliados por espectrofotometria, indicando formação de espécie ternária complexa (argila-8-hidroxiquinolina- $M^{n+}$ ) de maior estabilidade quando comparado com sistema na ausência da argila, cujo complexo formado entre o complexante orgânico e os íons  $M^{n+}$ . Os resultados de Uv-vis sugerem ordem de estabilidade dos complexos formados sendo Fe(III)>Ni(II)>Co(II). Os compósitos em estado sólido foram avaliados empregando técnicas de XRD, TG/DTG-DTA e MEV. As imagens obtidas por MEV, bem como a difratometria de raio X corroboram na elucidação de formação da espécie ternária complexa do tipo  $\{[Si-O^-]_x - [M^{n+}-(8-HQ)_k]^{+n-x-k}\}$ ; no qual nesta última técnica observou-se aumento no espaçamento basal da argila na presença dos íons estudados. O estudo térmico permite elucidar a formação de espécie complexa, apresentando etapas de decomposição semelhantes e confirmando a maior estabilidade térmica do complexo na presença de Fe(III) seguido de Ni(II) e Co(II). No estudo adsorptivo tomando como adsorbato íons Fe(III) e Ni(II) e como adsorvente o compósito e a argila pura, a maior adsorção foi observada para íons Ni(II), comparado a Fe(III). Porém observou-se que para o Fe(III), houve aumento na porcentagem adsorvida quando empregado o compósito, o que contribui para a proposta de maior estabilidade do complexo, argila-8-HQ-Fe(III). De acordo com o verificado neste estudo é possível inferir a sensibilidade do compósito para a os íons estudados, com possibilidade de aplicação na remoção e determinação em águas.

Palavras chave: argila. montmorilonita. 8-hidroxiquinolina. íons metálicos. argila modificada. adsorção.

## **ABSTRACT**

Anthropogenic activities and the increase in population lead to environmental damage, mainly in water sources, which has been receiving dumps containing potentially toxic and non-biodegradable pollutant, among them the metal ions, problems on which the present study is inserted. For both assessed the *behavior of binary system clay-8-hydroxyquinoline in aqueous suspension and in the solid state, in the absence and presence of metallic ions, Fe(III), Ni(II) and Co(II)*. In aqueous suspension systems were evaluated by Uv-Vis, indicating ternary complex species formation (clay-8-hydroxyquinoline- $M^{n+}$ ) of greater stability when compared to the absence of clay, complex formed between the organic complexing and the ions  $M^{n+}$ . The Uv-vis results suggest order of stability of complexes formed being Fe(III)>Ni(II)>Co(II). The composites in the solid state were assessed using XRD techniques, TG/DTG-DTA and SEM. The images obtained by SEM, as well as the x-ray diffractometry corroborate in the elucidation of formation of the ternary complex of the type species  $\{[Si-O]_x-[M^{n+}-(8-HQ)_k]^{+n-x-k}\}$ ; in which this last technique we observed increase in basal distance of clay in the presence of ions studied. The thermal study complemented the idea of complex species formation, showing stages of decomposition similar and confirming the greater thermal stability of the complex in the presence of Fe(III) consecutive by Ni(II) and Co (II). Adsorptive study on adsorbato is ion Fe (III) and Ni(II) and the adsorbents are composite and pure clay, the largest adsorption was observed for Ni(II) ions, compared to Fe(III), but the latter, there was an increase in the percentage adsorbed when employed the composite, which contributes to higher proposal idea complex stability, clay-8-HQ-Fe(III). According to the described it is possible to infer the sensitivity of composite for the ions studied, with possibility of application on removal and determination in waters.

*Keywords: clay. montmorillonite. 8-hydroxyquinoline. metal ions. modified clay. adsorption.*

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> representação esquemática estrutural – argila montmorilonita (2:1) .....	19
<b>Figura 2 a)</b> Fórmula estrutural da 8-hidroxiquinolina. <b>2b</b> – Diagrama de distribuição das espécies tautoméricas da 8-HQ.....	23
<b>Figura 3.</b> a) Sistema [8-HQ-H <sub>2</sub> O]: conjunto de espectro obtido a partir de concentrações crescentes de 8-HQ ( $0,44 < C_{8-HQ} < 3,96 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). b) desconvolução da curva $1,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C – pH 6.....	38
<b>Figura 4.</b> a) Sistema [8-HQ-SWy-1] conjunto de espectros referentes às adições de 8-HQ à suspensão de SWy-1 ( $0,3 < C_{8-HQ} < 6,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). b) Desconvolução curva $C_{8-HQ} = 5,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C; pH 6.....	39
<b>Figura 5.</b> Sistema [H <sub>2</sub> O:8-HQ] – Fe(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de íons Fe(III) ( $0,16 < C_{Fe(III)} < 1,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C; pH 6.....	40
<b>Figura 6.</b> Relação AxC (Fe(III)), obtidos da Figura 5,.....	40
<b>Figura 7.</b> Sistema [H <sub>2</sub> O:8-HQ] – Ni(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de íons de Ni(II), ( $4,0 \leq C_{Ni(II)} \leq 32,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ) Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C; pH 6.....	42
<b>Figura 8.</b> Relação AxC (Ni(II)) obtidos da Figura 7, $\lambda$ 239 nm e 255 nm.....	42
<b>Figura 9.</b> Sobreposição sistema [8-HQ-H <sub>2</sub> O] na presença de íons Fe(III) e Ni(II); Visualização deslocamento batocrômico (seta preta) .....	43
<b>Figura 10.</b> Sistema [8-HQ:H <sub>2</sub> O]-Co(II): conjunto de espectros obtido pela adição crescentes de Co(II), ( $3,15 \leq C_{Co(II)} \leq 31,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais. T= (25±2) °C, pH 6.....	44
<b>Figura 11.</b> Correlação A x $C_{Co(II)}$ para 253 nm, obtida a partir da Figura 10.....	44
<b>Figura 12.</b> Sistema [SWy-1:8-HQ]-Ni(II): <b>a)</b> adição em concentração crescente de íons Ni(II) a [SWy-1:8-HQ] ( $2,0 \leq C_{Ni(II)} \leq 20,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). <b>b-e)</b> Desconvoluções das curvas referentes às $C_{Ni(II)}$ (0; 0,6; 1,0; 1,6) $\times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais. T=(25±2) °C, pH 6.....	46
<b>Figura 13.</b> Correlação A x $C_{Ni(II)}$ para 239 nm, 257 nm e 274 nm, obtida a partir da Figura 12.....	47
<b>Figura 14.</b> Sobreposição dos espectros. Visualização do deslocamento batocrômico (seta horizontal) e efeito hiperacrômico (seta vertical). $C_{8-HQ} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6 .....	48
<b>Figura 15.</b> Sobreposição sistema na presença (—) e ausência do íon Ni(II) (---); diferencial (—).....	48
<b>Figura 16.</b> Sistema [SWy-1:8-HQ] – Fe(III) a) adições crescente de íons Fe(III) ( $0,10 < C_{Fe(III)} < 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; b,c,d,e) desconvoluções das curvas Fe(III) = (1,07; 3,22; 5,37; 7,52) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais. $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . T = (25 ± 2) °C.....	49
<b>Figura 17.</b> Sobreposição dos espectros obtidos para os sistemas estudados para a visualização dos efeitos de superfície causados pela SWy-1. Setas: Azul – efeito batocrômico; preta: contribuição do grupo OH ligado ao anel. $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	50
<b>Figura 18.</b> Espectros Uv, sistema [SWy-1:8-HQ]-M <sup>n+</sup> M <sup>n+</sup> = (—) Ni(II) e (—) Fe(III); T = (25 ± 2) °C, espectros não diferenciais.....	51
<b>Figura 19.</b> Relação AxC obtidos da Figura 16 , $\lambda$ 239, 255 e 272 nm.....	51
<b>Figura 20.</b> Sistema [SWy-1:8-HQ] – Fe(III): região do visível, adições crescente de íons Fe(III) ( $0,10 < C_{Fe(III)} < 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Espectros não diferenciais. T= (25 ± 2) °C.....	52
<b>Figura 21.</b> Fotos compósitos sólidos; a- [SWy-1-8-HQ] e b- [SWy-1-8-HQ]-Fe(III).....	52
<b>Figura 22.</b> Sistema [SWy-1:8-HQ]-Co(II): conjunto de espectros obtido pela adição de microvolumes da solução de Co(II) à suspensão aquosa ( $1,892 \leq C_{Co(II)} \leq 13,444 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ). $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais. T = (25±2) °C, pH 6.....	53
<b>Figura 23.</b> Deconvolução das curvas referentes às concentrações de Co(II) de <b>(a):</b> 1,89; <b>b):</b> 5,67; <b>c):</b> 7,56; <b>d):</b> 9,16) $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .....	53
<b>Figura 24.</b> Sobreposição dos espectros. Visualização do deslocamento batocrômico (seta horizontal) e efeito hiperacrômico (seta vertical). $C_{8-HQ} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6.....	54

<b>Figura 25.</b> Correlação $A \times C_{Co(II)}$ para $\lambda$ 256 nm e 271 nm, obtida da Figura 22.....	55
<b>Figura 26 -</b> Sistema [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ: <b>a)</b> conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de 8-HQ ( $0,37 < C_{8-HQ} < 6,98$ ) $\times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . <b>b, c, d, e)</b> Desconvoluções referentes às concentrações de 8-HQ de (3,31; 4,77; 5,51) $\times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . Espectros não diferenciais. ....	56
<b>Figura 27.</b> Sobreposição espectros normalizados sistemas [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) e [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ, sendo $C_{8-HQ} = 6,0 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> e $C_{Fe(III)} = 1,61 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> T = (25 ± 2) °C, pH 6.....	57
<b>Figura 28.</b> Relação $A \times C$ (8-HQ) para $\lambda$ 239, 258 e 272 nm obtidos da Figura 26.....	57
<b>Figura 29.</b> Sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ: conjunto de espectros obtido pela adição de 8-HQ, ( $4,0 \leq C_{8-HQ} \leq 64,00$ ) $\times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> , T= (25 ± 2), pH 6.....	58
<b>Figura 30.</b> Desconvoluções das curvas sistema [SWy-1:Ni(III)]-8-HQ ( <b>Fig. 23</b> ) concentrações de 8-HQ de (0,4; 3,2; 4,8; 6,4) $\times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	59
<b>Figura 31.</b> Sobreposição dos espectros, sistemas [SWy-1:8-HQ]-Ni(III) e [SWy-1: Ni(II)] – 8-HQ. Seta preta: contribuição do grupo OH fenólico.....	60
<b>Figura 32.</b> Sobreposição dos espectros normalizados, sistemas [SWy-1:M <sup>n+</sup> ]-8-HQ; M <sup>n+</sup> = Fe(III) e Ni(II) $C_{Ni(II)} = 1,8 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> ; $C_{Fe(III)} = 1,61 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> .....	60
<b>Figura 33.</b> Sistema [SWy-1:Co(II)]-8-HQ: conjunto de espectros obtido pela adição de microvolumes da solução da solução de 8-HQ, ( $4,409 \leq C_{8-HQ} \leq 44,09$ ) $\times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup> . $C_{Co(II)} = 1,135 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup> . T= (25±2) °C. pH 6.....	60
<b>Figura 34.</b> Sobreposição dos espectros, sistemas [SWy-1:8-HQ]-Co(II) e [SWy-1:Co(II)]-8-HQ.....	61
<b>Figura 35-</b> Difratoograma da argila pura, SWy-1.....	62
<b>Figura 36-</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:8-Q].....	62
<b>Figura 37</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Fe(III).....	62
<b>Figura 38-</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Ni(II).....	62
<b>Figura 39.</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Co(II).....	63
<b>Figura 40.</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ.....	63
<b>Figura 41-</b> Difratoograma do compósito SWy-1:Ni(II)-8-HQ.....	63
<b>Figura 42-</b> Difratoograma do compósito [SWy-1:Co(II)]-8-HQ.....	63
<b>Figura 43 .</b> Curvas TG/DTG - DTA, argila tratada, SWy-1, $\beta$ 20°C min <sup>-1</sup> ; fluxo de nitrogênio 50 mL min <sup>-1</sup> .....	66
<b>Figura 44.</b> Curvas TG/DTA – DTG, compósito sólido [SWY-1-8-HQ]-Fe(III), Curva DTA (---) nitrogênio e (—) ar sintético; $\beta$ 20°C min <sup>-1</sup> ; fluxo 50 mL min <sup>-1</sup> ; m= 7 mg.....	67
<b>Figura 45.</b> Curvas DTG/DTA, compósito (—) [SWy-1-8-HQ]-Ni(II) e (---) [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ; $\beta$ = 20°C min <sup>-1</sup> ; fluxo 50 mL min <sup>-1</sup> .....	68
<b>Figura 46.</b> Sobreposição das curvas DTG dos compósitos [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) (curva contínua) e SWy-1: Ni(II)]-8-HQ (curva tracejada).....	69
<b>Figura 47.</b> Curvas DTG/DTA para compósito [SWy-1:8-HQ]-Co(II); $\beta$ 20°C min <sup>-1</sup> ; fluxo de ar sintético, 50 mL min <sup>-1</sup> .....	70
<b>Figura 48 -</b> Microfotografia compósitos sólidos; <b>a)</b> SWy-1-bruta; <b>b)</b> SWy-1-tratada <b>c)</b> [SWY-1-8-HQ]; <b>d)</b> [SWY-1-8-HQ]-Fe(III); <b>e)</b> [SWY-1-8-HQ]-Ni(II); <b>f)</b> [SWY-1-8-HQ]-Co(II) aumento 200 X ( <i>Dino Lite Plus</i> ).....	72
<b>Figura 49.</b> Microscopia Eletrônica de Varredura, aumentos 1000 e 3000 X, 10 KV, <b>a, b)</b> SWy-1; <b>c, d)</b> SWy-1:8-HQ; <b>e, f)</b> [SWy-1:8-HQ]-Fe(III); <b>g,h)</b> [SWy-1:8-HQ]-Ni(II); <b>i, j)</b> [SWy-1:8-HQ]-Co(II).....	74
<b>Figura 50 –</b> Isoterma de adsorção, íons Fe(III) e Ni(II) em SWy-1 e [SWy-1:8-HQ], pH 6, T = (25 ± 2) °C.....	75
<b>Figura 51 –</b> Porcentagem de adsorção M <sup>n+</sup> x conc. total de M <sup>n+</sup> = Fe(III) e Ni(II), adsorvente SWy-1 e [SWy-1:8-HQ], pH 6, T = (25 ± 2) °C.....	75

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> : Caracterização argila bruta e tratada.....	36
<b>Tabela 2.:</b> Valores de distância interlamelar ( $d_{001} / A$ ) determinada para a argila pura e seus compósitos .....	64
<b>Tabela 3.:</b> isotermas linearizadas.....	77

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

A	Absorbância
C	Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ )
CTC	Capacidade de troca catiônica
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
$M^{n+}$	íon metálico (Fe(III), Ni(II) e Co(II))
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SWy-1	Argila Montmorilonita
[SWy-1:8-HQ]	Compósito argilomineral-8-HQ
[SWy-1:8-HQ]- $M^{n+}$	Interação entre compósito [SWy-1:8-HQ] e $M^{n+}$
[SWy-1: $M^{n+}$ ]-8-HQ	Interação entre compósito [SWy-1: $M^{n+}$ ] e 8-HQ
T	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
TG	Termogravimetria
Uv-Vis	Espectrofotometria, região ultravioleta visível
XRD	Difratometria de raios X
8-HQ	8-hidroxiquinolina monômero
(8-HQ) <sub>2</sub>	8-hidroxiquinolina espécie dimérica
(8-HQ) <sup>+</sup>	8-hidroxiquinolina protonada
(8-HQ) <sup>-</sup>	8-hidroxiquinolina desprotonada
[8-HQ:H <sub>2</sub> O]	Complexante orgânico, solução aquosa
[8-HQ:H <sub>2</sub> O] – $M^{n+}$	Complexo íons metálico-8-HQ em solução aquosa
$\lambda$	Comprimento de onda (nm)
$\epsilon$	Coefficiente de absorvidade molar

## SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO.....	18
II.1	Revisão Bibliográfica.....	18
II.1.1	Aspectos Gerais das Argilas.....	18
II.1.2	Aplicações das argilas.....	20
II.1.3	Aspectos gerais do complexante orgânico – 8-hidroxiquinolina.....	23
II.1.4	Aspectos gerais íons metálicos.....	24
II.1.5	Emprego de argilas modificadas na remoção de poluentes.....	25
II.	OBJETIVO.....	27
III.1	Objetivos Específicos:.....	27
III.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
III.1	Materiais.....	28
III.2	Reagentes.....	28
III.3	Instrumentos.....	28
III.4	Métodos.....	29
III.4.1	Purificação da argila SWy-1 – (adaptado de BATISTA, 2006).....	29
III.4.2	Determinação da CTC da argila.....	30
III.4.3	Determinação de distribuição de tamanho de partícula e Potencial Zeta.....	32
III.4.4	Preparo da suspensão de SWy-1.....	32
III.4.5	Preparo das soluções.....	32
III.4.5.1	Preparo da solução de 8-HQ em água.....	32
III.4.5.2	Preparo da solução estoque de nitrato de ferro III octahidratado.....	33
III.4.5.3	Preparo solução de cloreto de níquel (II) hexahidratado.....	33
III.4.5.4	Preparo solução de cloreto de cobalto II hexahidratado.....	33
III.4.6	Preparo das amostras para leitura espectrofotométrica.....	33
III.4.6.1	Sistema [8-HQ:H <sub>2</sub> O].....	33
III.4.6.2	Sistema [SWy-1:8-HQ].....	34
III.4.6.3	Sistema [8-HQ:H <sub>2</sub> O]-M <sup>n+</sup> .....	34
III.4.6.4	Sistema [SWy-1:8-HQ]-M <sup>n+</sup> .....	34
III.4.6.5	Sistema [SWy-1:M <sup>n+</sup> ]-8-HQ.....	34
III.4.7	Preparo dos compósitos para estudo em estado sólido.....	35
III.4.7.1	Sistema M(III)-[8-HQ:SWy-1].....	35
III.4.8	Estudo adsorativo.....	35
IV.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
IV.1	Caracterização do adsorvente: tamanho de partícula, potencial Zeta e CTC.....	36
IV.2	Estudo Uv-Vis dos sistema em meio aquoso.....	37
IV.2.1	Estudo dos sistemas aquosos na ausência de íons metálicos.....	37
IV.2.1.1	Sistema [H <sub>2</sub> O:8-HQ].....	37
IV.2.1.2	Sistema [SWy-1:8-HQ].....	38
IV.2.2	Estudos do sistema aquoso [8-HQ:H <sub>2</sub> O] na presença de íons metálicos.....	39
IV.2.2.1	Sistema [H <sub>2</sub> O:8-HQ] – Fe(III).....	39
IV.2.2.2	Sistema [H <sub>2</sub> O:8-HQ]-Ni(II).....	41
IV.2.3	Estudo Uv-Vis do compósito [SWy-1:8-HQ] na presença de íons metálicos.....	45
IV.2.3.1	Sistema [SWy-1:8-HQ] – Ni(III).....	45
IV.2.3.2	Sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III).....	48

V.2. 3.3 Sistema [SWy-1:8-HQ]- Co(II).....	52
IV.2.4 Estudo Uv-Vis do compósito [SWy-1:M <sup>n+</sup> ] com adição de 8-HQ.....	55
IV. 2.4. 1 Sistema [SWy-1:Fe(III)] – 8-HQ .....	55
V. 2.4. 2 Sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ .....	57
V. 2.4. 3 Sistema [SWy-1:Co(II)]-8-HQ.....	60
IV.3 Caracterização dos sistemas em estado sólido .....	62
IV.3.1 Estudo microestrutural - Difractometria de raio X (DRX) .....	62
IV.3.1.1 Caracterização argila pura e compósitos .....	62
IV.3.2 Estudo térmico .....	65
IV. 3.2.1 Caracterização SWy-1 – pura .....	65
IV. 3. 2. 2 Sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III).....	66
IV. 3. 2. 3 Sistemas [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) e [SWy-1:Ni(II)]- 8-HQ .....	68
IV. 3. 2. 4 Sistemas [SWy-1:8-HQ]-Co(II).....	70
IV.3.3 Microfotografia de superfície .....	71
IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	72
IV.4 Estudo adsortivo .....	75
V. CONCLUSÕES .....	77
VI. PRESPECTIVAS DO ESTUDO .....	79
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	79

## **I. INTRODUÇÃO**

A geração de grandes quantidades de efluentes, com níveis altos de íons metálicos potencialmente tóxicos e indesejáveis, é resultado de diversas atividades antrópicas, principalmente o aumento da utilização destes compostos em diferentes produtos e processos industriais, tornando uma medida legal e vital à remoção e controle da concentração destes íons em águas residuárias, visto os diversos efeitos ecotoxicológicos que potencialmente acarretam à medida que fauna, flora e seres humanos são expostos.

As principais técnicas utilizadas para remoção de íons metálicos de sistemas aquosos incluem osmose reversa, precipitação química, eletrodeposição, extração por solventes, segregação por membrana, processos de adsorção, etc. Esta última tem despertado interesse considerável nos últimos anos, principalmente pelos custos, quando comparado a demais técnicas, pois o desenvolvimento de adsorventes de baixo custo com fácil manipulação e com possibilidade de reutilização tem sido objeto de grande atenção, principalmente quando estão envolvidos efluentes.

Vários adsorventes convencionais e não convencionais tem sido exploradas para a remoção de íons metálicos em diferentes soluções aquosas, por exemplo, materiais que contenham micro e macroporos como no presente trabalho, argilas.

As importantes características deste material mineralógico, como constituem as argilas, facilita sua utilização como alternativa do ponto de vista econômico, ambiental, coerente com a presente realidade, dessa forma há um investimento significativo em pesquisas a fim de potencializar as aplicações conferidas a esse importante grupo de materiais.

### **II.1 Revisão Bibliográfica**

#### **II.1.1 Aspectos Gerais das Argilas**

Argilas são minerais muito comuns na Terra, são resíduos da desagregação ou decomposição (erosão) de outros silicatos ou por processos hidrotérmicos, isto é pela ação da água a altas temperaturas e pressão assim é material natural, de granulação fina, constituída essencialmente por argilominerais. Os dois principais grupos de argilominerais são caulinita e montmorilonita (JIANG e ASHEKUZZAMAN, 2012).

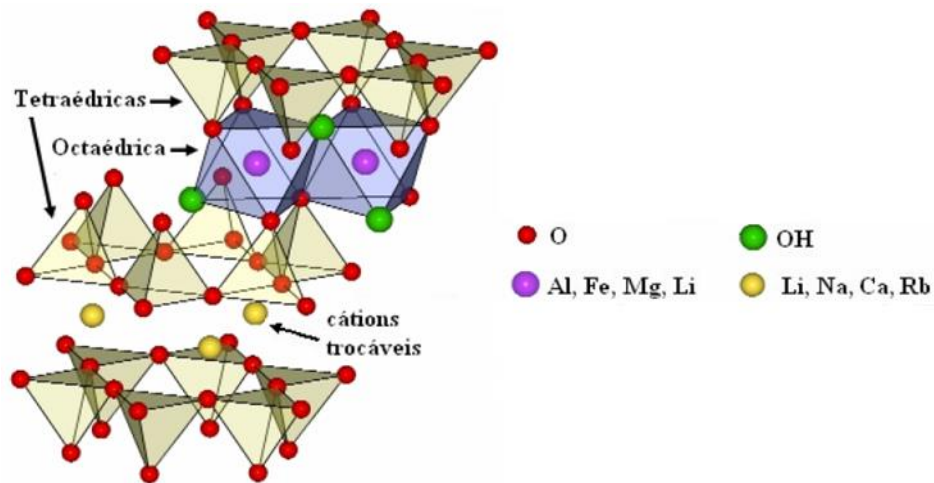
As argilas são formadas por tetraedros de silício e oxigênio, que formam uma subcamada tetraédrica, e por octaedros de alumínio e oxigênio, que formam uma subcamada octaédrica. Quando uma subcamada tetraédrica se condensa com uma subcamada octaédrica,

para formar a lamela, resulta num material do tipo 1:1, de fórmula geral  $M_{2-3}Si_2O_5(OH)_4$ , sendo a caulinita um exemplo típico desse tipo de argila e talvez o mais conhecido (COELHO et al., 2007).

A montmorilonita empregada na maioria dos estudos é uma das principais espécies do grupo das esmectitas, do tipo 2:1, apresentando estrutura conforme representado na **Figura 1**.

**Figura 1.** representação esquemática estrutural – argila montmorilonita (2:1)

\*Fonte: Adaptado CARRASTAN, 2007.



A condensação de duas subcamadas tetraédricas com uma subcamada octaédrica origina um mineral do tipo 2:1, resultando com estrutura:  $(Al_{3,33}Mg_{0,67})Si_8O_{20}(OH)_4.M^{+1}_{0,67t}$ , no qual o cátion monovalente é representado por  $M^{+1}$  (COELHO et al., 2007). A carga superficial negativa é balanceada pelo cátion  $M^{+}$ , sendo denominado cátion trocável, essa quantidade é designada CTC – capacidade de troca catiônica (expressa em miliequivalentes por 100 g de argila).

A grande quantidade de carga superficial negativa nos planos basais é oriundo das substituições isomórficas (OLPHEN e FRIPIAT, 1979). A troca de cátions na folha tetraédrica (por exemplo,  $Al^{3+}$  por  $Si^{4+}$ ) resulta em distribuição localizada de carga negativa, enquanto a substituição de cátions na folha octaédrica (exemplo  $Mg^{2+}$  por  $Al^{3+}$ ) origina carga negativa mais difusa (JOHNSTON e TOMBÁ CZ, 2002 apud TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

O teor do cátion trocável da montmorilonita varia entre 80 e 150 meq / 100 g de argila atraindo a atenção para a sua aplicação nos processos adsorção, aliado ainda à possibilidade de variação da distância interplanar, por exemplo, pela simples intercalação moléculas de

água, e pela contração na secagem (com a perda de moléculas de água). Desta forma a montmorilonita e demais argilominerais do grupo da esmectitas, por tal propriedade, se apresenta para uma vasta gama de aplicações. (MURRAY, 2007).

As espécies pertencentes aos grupos da caulinita e da esmectita são as mais abundantes, sendo por isso muito estudada (GOMES, 1986). A identificação e a classificação de minerais são possível por meio de técnicas como difração de raios-X, análise térmica diferencial e gravimétrica, microscopia eletrônica de transmissão e de varredura, análise química e ressonância magnética nuclear no estado sólido (TOMBÁ CZ e SZEKERES, 2004).

Existe uma grande variedade de argilas ocorrendo na natureza, possuindo diferentes composições químicas, morfológicas, propriedades coloidais e de superfície. Uma das propriedades a partir da qual as argilas atraem atenção é a sua capacidade de formar coloides quando dispersas em solução aquosa (HUNTER, 1987; CHAGAS, 1996).

### **II.1.2 Aplicações das argilas**

As argilas têm sido usadas pela humanidade desde a Antiguidade para a fabricação de objetos cerâmicos e com diversas aplicações tecnológicas como matérias primas, principais, componentes alternativos ou acessórios, como por exemplo: agentes adsorventes em processos de clareamento (indústria têxtil e de alimentos); recuperação de óleos isolantes e automotivos; agentes para descontaminação de águas (remoção de fenol e de corantes em efluentes); combustíveis, fertilizantes, explosivos, sabões e detergentes, cargas de cobertura para papel e em tintas, etc. (SANTOS, 1975). São também utilizadas na remediação de solos, impermeabilização de aterros sanitários, ajustamento das propriedades reológicas de fluidos de perfuração de petróleo e de tintas, como carreadoras de moléculas orgânicas em cosméticos, fármacos, como suportes para catalisadores, dentre outras (PAULA, 2011).

Vários métodos são empregados para a remoção de íons metálicos potencialmente tóxicos, no entanto muitos destes conduzem a problemas ainda maiores. Por exemplo, a precipitação química tem sido um método prático para águas residuárias com altas concentrações de íons metálicos, porém o método acaba gerando um poluente secundário. O custo do tratamento do poluente secundário torna o processo oneroso (UNUABONAH et al., 2012).

A adsorção, fenômeno de superfície, resulta de interações entre os átomos individuais, íons ou moléculas de um adsorbato e aqueles presentes na superfície do adsorvente envolvendo a separação de uma substância de interesse a partir de uma fase e o seu acúmulo na superfície da outra (WEBER Jr, 1985). A técnica, tendo como adsorvente argila é aplicável

para concentrações baixas, e pode ser adotada em processos contínuos, em fluxo e descontínuos (batelada p.e.), com facilidade de operação, pouca geração de lodo, possibilidade de regeneração e reutilização além de baixo investimento de capital (ARAUJO et. al., 2013).

A técnica de adsorção é considerada umas das melhores e promissoras tecnologias de tratamento de águas dessa maneira a grande capacidade em adsorção das diferentes espécies de argilas tem sido demonstrado e comprovado em múltiplos estudos (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2012).

Diversos poluentes, como corantes, compostos aromáticos (p.e.: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) e entre eles íons de metais tóxicos e indesejáveis possivelmente os maiores contaminantes das águas, superficiais e ainda subterrânea, impõe uma série de ameaça à saúde humana. Frente a tal questão versa os materiais argilosos naturais (ARAUJO et. al., 2013; VELI e ALYÜZ, 2007) juntamente as forma modificadas (AUTA e HAMEED 2013; ALMEIDA NETO et al., 2012; FERTONANI et al., 2009) como uma importante alternativa de remoção.

Dentre tais estudos, um enfoque especial pode ser aplicado aos argilominerais em suas formas naturais ou modificadas, para possíveis aplicações direcionadas para tratamento de águas, (TEIXEIRA-NETO, 2009) recuperação ou preservação de solos; (GITIPOUR et al.,1997) ou ainda no desenvolvimento de formulações com liberação controlada de herbicidas no solo (TEIXEIRA-NETO, 2009; ABATE e MASSINI, 2005).

Compostos aromáticos policíclicos e íons de metais tóxicos, contaminantes ambientais são muito comuns na atualidade. Parte dos compostos aromáticos policíclicos é potencialmente carcinogênicas e mutagênica por sua vez, muitos dos íons de metais tóxicos como o Pb(II), por exemplo, quando acumulados em organismos vivos, principalmente no ser humano causa retardamento mental e desencadeia processos mutagênicos (THOMAS, 1993).

Os compósitos de argila e argilas purificadas apresentam propriedades que possibilitam infinitas aplicações devido a sua elevada área superficial e considerável capacidade de troca catiônica (CTC), podendo apresentar valores entre 80 e 200 mmol/100 g; (REINOSO, 2004) que aliadas ao baixo custo, grande disponibilidade, boa inércia química e facilidade para purificação, propicia que essas fases minerais sejam bastante favoráveis para atuarem como concentradores analíticos.

Nesse sentido, um volume de investigações envolvendo argilominerais purificados nas formas naturais ou modificadas vem sendo realizado; com aplicações voltadas para espécies inorgânicas (AFZALI, 2008; AKTAS, 2005).

Procedimentos envolvendo argilas direcionadas para concentração de espécies orgânicas constituem uma alternativa, importante, frente às fases sorventes investigadas em processos por extração em fase sólida (SPE); (LANÇAS, 2004; PINXTEREN et al., 2009), aplicadas a extração e concentração de herbicidas (atrazina e propazina) (ZARPON et al., 2006), ou ainda a adsorção de fenol, empregando bentonita modificada por surfactantes: Brometo de Hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) ou Cloreto de Benzildimetilhexadecilamonio (BCDMA-Cl), verificando por meio do levantamento de isotermas adsorção superior da forma modificada em BCDMA-Cl, obtida em pH 6 (DI'AZ-NAVA et al., 2012).

A presença de contaminantes emergentes, denominados micro poluentes, como resíduos de produtos farmacêuticos (hormônios, anti-inflamatórios, dentre outros), de higiene pessoal e drogas ilícitas em águas residuárias e naturais podem causar efeitos adversos ainda pouco conhecidos. Neste sentido, uma possível alternativa para remoção de tais poluentes são as argilas e, ou argilas modificadas, empregadas em processos de adsorção, um substituinte eficaz para o carvão ativo (CHANG et al., 2009 apud JIANG e ASHEKUZZAMAN, 2012).

SPARK et. al. (1995) investigaram adsorção de íons Cu(II), Zn(II), Co(II) e Cd(II) em caulinita, em função do pH, caracterizando o processo de adsorção ocorrendo em dois estágios: **1-** a adsorção do **tipo 1**, que ocorre diretamente nos sítios negativos de interação; e **2-** a adsorção do **tipo 2**, associada ao potencial de superfície. MAJONE et al. (MAJONE et al., 1996) investigaram o processo de adsorção de íons Pb(II) como função do pH e da força iônica à várias concentrações de íons Pb(II).

Estudos de modelagem de adsorção de íons metálicos, em vários solos ou constituintes do solo, conduzidos por PANINI et al. (2001), permitiram definir a distribuição de equilíbrio de um componente (íon Pb(II)) entre as fases líquida e sólida, à temperatura constante variando as condições experimentais: força iônica (I) e pH da fase líquida.

Íons As(II), Cu(II), Pb(II) e Cr(III) foram estudados em sedimentos, empregando o procedimento de fracionamento e extração sequencial dos íons; utilizando-se da construção de isotermas de modo a avaliar os resultados experimentais (BASÍLIO et al., 2005).



A ligação química na complexação de íons metálicos é estabelecida com os elementos oxigênio, por perda do hidrogênio do grupo hidroxila e pelo nitrogênio. Assim a 8-HQ comporta-se como ligante caracteristicamente bidentado.

Trata-se a 8-HQ de um agente químico bem caracterizado, que reage com mais de 60 íons para a formação de complexos, cuja constante de formação se situa na faixa de  $10^4$  ( $\text{Ba}^{2+}$ ) a  $10^{38}$  ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e sua seletividade é dependente do ajuste do pH das soluções (AZEREDO et al., 1996). Apresenta ainda aplicações diversas desde extrator de fase sólida, para determinação de Cu(II) por espectroscopia de absorção atômica por chama (ABDOLMOHAMMAD-ZADEH et al., 2013), a aplicação como componente sensibilizador em células fotovoltaicas, a base de íons Zn(II) ou Cd(II) ligado a 8- hidroxiquinolina e fluoreno (YU et. al., 2013).

A 8-HQ apresenta, para íons Al(III) a formação de complexo altamente fluorescente. Dessa forma, a 8-HQ tem sido muito usada para a determinação via espectrofotométrica do íon metálico ( $\text{Al}^{3+}$ ). Além disto, a reação do íon alumínio (III) e 8-hidroxiquinolina dá origem a molécula, complexo tris(8-hidroxiquinolina) alumínio (III), denominada  $\text{Alq}_3$  pela sua importante propriedade luminescente (na região da luz verde) (BARDAOU et al., 2010). O complexo  $\text{Alq}_3$  tem sido utilizado em diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), como material de transporte de elétrons luz emissor (ZHANG et al., 2010).

#### **II.1.4 Aspectos gerais íons metálicos**

O lançamento de efluentes líquidos com concentrações de íons metálicos elevadas, resultantes de processos industriais constitui uma das principais fontes antrópicas destes poluentes (GÖK et al., 2008).

O cobalto é utilizado como pigmento em indústrias de vidros e cerâmicas, na forma de sais bivalente, tipicamente o acetato de cobalto(II). Os óxidos de cobalto são empregados como catalisadoras nas indústrias químicas e de óleos (ALVES; ROSA, 2003), além da aplicação na indústria de cerâmica e na fabricação de vidro azul (LEE, 1999).

O níquel metálico e compostos de níquel são utilizados na fabricação de aço inoxidável, ligas especiais, baterias recarregáveis e moedas, além de ser empregado como catalisadores de alta tecnologia, como no caso de hidrogenação de óleos vegetais (MANAHAN, 2013).

O elemento ferro desempenha papel essencial nos organismos vivos, pois é utilizado para o transporte de oxigênio, para a síntese de DNA e metabolismo energético (GROTTO, 2008). Sua falta causa diversas desordens no organismo, sendo a anemia ferropriva o mais

conhecido. Já o níquel e o cobalto são considerados micronutrientes para organismos da flora terrestre e para o ser humano.

Porém, em excesso estes íons metálicos começam a exibir toxicidade (ABOLLINO et al., 2003), sendo o ferro também nocivo, uma vez que aumenta a síntese de espécies reativas de oxigênio, nos tecidos celulares, ocasionando lesões em proteínas, lipídeos e DNA (HOFFBRAND, 2006)

De maneira geral a exposição da população ao níquel pode ocorrer por inalação de ar, ingestão de água e alimentos ou contato com a pele. O níquel apresenta toxicidade mais elevada em relação aos demais íons estudados, sendo observados efeitos carcinogênicos, agindo sobre as ligações nucleotídicas do DNA, fazendo com que se unam de forma errada, o que ocasiona uma sequência incorreta de DNA. Além de efeitos como dermatites, causada pela exposição dérmica e dor de estômago, alterações sanguíneas (aumento de glóbulos vermelhos) e renais (perda de proteínas na urina) provocado pela ingestão de água contaminada com níquel (AZEVEDO, 2003).

Grandes quantidades de cobalto no organismo causam a substituição do zinco em proteínas, causando deficiência em zinco, resultam em hiperglicemia, além de causarem danos aos rins e fígado (ALVES; ROSA, 2003).

Íons ferro em excesso em águas tem a possibilidade também de acarretar problemas para o abastecimento público de água, conferindo características organolépticas, sabor amargo e cor amarela e turva (MACÊDO, 2007), ocasionando manchas em roupas e utensílios sanitários. O desenvolvimento de depósitos em canalizações e supercrescimento de ferrobactérias, provoca a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição, são também efeitos observados. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade, legislado - Portaria Ministério da Saúde nº 2914/2011 (BRASIL, 2011).

O ferro pode existir no meio como espécies inorgânicas Fe(II) ou Fe(III), complexos orgânicos por exemplo, na forma de oxihidroxidos em sedimentos, óxidos coloidais (ALI et al., 2014; MASHHADIZADEH et al 2004).

### **II.1.5 Emprego de argilas modificadas na remoção de poluentes**

O emprego de argilas modificadas, é proposto como maneira de melhorar a capacidade de adsorção, como é indicado estudos anteriores, (MALAKUL et al., 1998; FUTALAN et al., 2011). Há uma gama de processos de modificação, porém estes são realizados por substituição dos cátions interlamelares (por  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) ou por espécies específicas, a fim

de alterar a superfície e/ou as características estruturais das argilas (ABOLINO et al., 2003; TRIANTAFYLLOU et al., 1999) .

Três são os modos pelos quais as argilas podem exercer seu poder adsorptivo covalente sobre diferentes moléculas no estado líquido ou gasoso: **1-** adsorção física não iônica na superfície de materiais finamente divididos com elevada área superficial comprimida em pequeno volume; **2-** troca iônica por interação eletrostática; e **3-** ação zeolítica por inclusão de pequenas moléculas em cavidades ou poros com dimensões definidas (GIESE et al., 1998).

Os processos mais utilizados para a modificação de argilas estão relacionados à natureza dos modificadores: **1-** o primeiro é levado a cabo a partir da troca de cátions interlamelares naturais por outros de interesse ou ainda por organocátions como, por exemplo, o hexadeciltrimetilamônio (HDTMA), empregado no estudo de adsorção de naftaleno (KAYA et al., 2013); e **2-** a segunda categoria obtida por meio da inserção de compostos químicos (óxidos metálicos, pilarizantes) que atuarão na construção de pilares de dimensão pré-determinada, entre as lamelas da argila (microporos) (LUNA e SCHUCHARDT, 1999), possibilitando a formação de uma rede porosa bidimensional após calcinação (AHMAD et al., 2013).

Dentre os processos de modificação descritos anteriormente pode-se acrescentar o de adsorção de matéria orgânica em argilas com intuito de aplicação na co-adsorção para íons metálicos indesejáveis, promovendo uma nova dimensão à utilização de argilas. A presença de uma camada superficial orgânica (argila orgânica) possibilita o controle da interação matéria orgânica - íons metálicos ao se comparar com a interação direta com os sítios originais da superfície da argila (DAVIS e LECKIE, 1978; KHAORAPAPONG e OGAWA, 2008).

A complexação dos cátions metálicos por grupo funcionais da matéria orgânica adsorvida na argila torna-se preferencial a adsorção nos sítios originais da argila por promover uma interação mais efetiva. Este fato foi demonstrado por ÖZCAN et al. (2009) empregando a molécula de 8-hidroxiquinolina adsorvida sobre a argila para o estudo da remoção de íons Pb(II) de soluções aquosas, tendo demonstrado ganho na estabilidade e, portanto, da capacidade de adsorção (ÖZCAN et al., 2009).

Diversos métodos analíticos para determinação de ferro vêm sendo utilizados, como métodos espectrofluorimétricos (WANG et al, 2014), espectrofotométricos (KASSEM, AMIN, 2013; GAO et al., 2013), espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (HASSANPOOR et al., 2014), plasma acoplado (ICP-OS) (RAHMANA et al. 2014). Porém estudos recentes sugerem um método simples e de baixo custo que pode ser utilizado

para a determinação de quantidades traço de íons Fe(III) em solução, método eletroquímico, por exemplo o emprego de eletrodo de disco de platina modificado mecanicamente com compósito montmorilonita-8-hidroxiquinolina (LUPI, 2014)

A aplicação de argilominerais, como removedores de íons metálicos vem sendo objeto de estudo devido ao baixo custo, fácil obtenção e possibilidade de reutilização destes materiais. Os resultados experimentais obtidos de simulações corroboram para os modelos de complexação de superfície podendo ser usado com sucesso em material natural. Assim, o desenvolvimento de novos materiais com potencialidade para a remoção de íons de metais indesejáveis, com a possibilidade de recuperação desse material para reutilização, se faz mister no momento em que a natureza urge por soluções para as ações antropogênicas.

## II. OBJETIVO

O presente estudo teve por objetivo geral investigar as interações da 8-hidroxiquinolina em solução aquosa e em suspensão de argila, na presença e na ausência de íons de metais tóxicos e indesejáveis (Fe(III), Ni(II) e Co(II)), corroborando na complementação dos estudos de sistemas estruturados, argila-8-hidroxiquinolina visando sua aplicação na remoção e determinação de íons metálicos.

### III.1 Objetivos Específicos:

- 1- Estudo do comportamento espectrofotométrico do sistema 8-HQ em variadas concentrações, em solução aquosa.
- 2- Estudo da interação entre o complexante orgânico 8-HQ e a argila por meio da adição de 8-HQ à suspensão de argila (montmorilonita, SWy-1).
- 3- Estudo da interação dos íons metálicos Fe(III), Ni(II) e Co(II) com 8-HQ no sistema aquoso  $M^{n+}$ -8-HQ.
- 4- Estudo da interação dos íons metálicos Fe(III), Ni(II) e Co(II) no sistema ternário  $M^{n+}$ -[8-HQ:SWy-1], pela adição dos íons metálicos a suspensão aquosa dos compósito [8-HQ:SWy-1].
- 5- Investigar a interação do complexante orgânico 8-HQ no sistema 8-HQ-[SWy-1: $M^{n+}$ ] pela adição de microvolumes de solução 8-HQ a suspensão aquosa do compósito binário [SWy-1: $M^{n+}$ ], sendo  $M^{n+}$  = Fe(III), Ni(II) e Co(II).

- 6- Caracterização do adsorvente: determinação de distribuição e tamanho de partícula, Potencial Zeta e capacidade de troca catiônica (CTC).
- 7- Estudar o comportamento e caracterizar a argila natural SWy-1 e os sistemas ternários  $M^{n+}$ -[8-HQ:SWy-1], sendo  $M^{n+} = Fe(III), Ni(II)$  e  $Co(II)$ , em estado sólido empregando técnicas termoanalíticas (TG-DTA simultâneas), difratometria de raio X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- 8- Avaliar a capacidade adsorptiva do compósito argila-8-hidroxiquinolina em comparação a argila pura SWy-1, frente aos íons  $Fe(III)$  e  $Ni(II)$ .

### III. MATERIAIS E MÉTODOS

#### III.1 Materiais

A argila utilizada foi obtida da *Source Clays, The Clay Mineral Society, University Purdue*, Indiana, USA, na forma da argila sódica, previamente purificada.

#### III.2 Reagentes

- 8-hidroxiquinolina – alto grau de pureza (P.A.)
- Nitrato de ferro III octahidratado ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ ) – alto grau de pureza (P.A.)
- Cloreto de níquel hexahidratado ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ) – alto grau de pureza (P.A.)
- Cloreto de cobalto(II) hexaidratado ( $Co(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ ) - alto grau de pureza (P.A.)

Foram tomados como ponto de partida, os métodos, o procedimento para o preparo das suspensões, compósitos sólidos e o tratamento de dados, utilizados nos trabalhos anteriores, podendo ser redimensionados em função das características específicas e objetivos dos experimentos (PASTRE et al., 2004; PEREIRA, 2005)

#### III. 3 - Instrumentos

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados:

- Espectrofotômetros, UV-Vis Cary 1 E (Varian), com cubetas de quartzo 1,00 cm de caminho óptico. O equipamento está disponível no laboratório de Fotoquímica, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, (IBILCE / UNESP) campus São José do Rio Preto;
- Equipamento TA Instruments SDT 2960, para análise TG/DTG – DTA, em atmosferas de ar sintético e nitrogênio (fluxo  $50 \text{ ml min}^{-1}$ ), razão de aquecimento  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,

amostras aproximadamente de 7 mg, cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disponível no Instituto de Química (UNESP), campus Araraquara.

- Mini Flex II X-Ray Diffractometer- Rigaku®, sob radiação  $\text{Cu K}_\alpha = 1,54184\text{\AA}$ , e ângulo incidência com a superfície ( $\theta$ ) de 3 a  $40^\circ$ , 30 kV e 15 mA, Laboratory of Energy Clean Technology- LACETE, Departamento de Física, IBILCE-UNESP.

- Microscópio Digital - Dino Lite Plus AM - 313 – Aumento de 200 X – Disponível no Laboratório de Fotoquímica, Departamento de Química e Ciências Ambientais, IBILCE – UNESP.

- Zeta Nano ZS - Malvern Instruments, tempo de repouso 30 segundos, célula capilar descartável de polipropileno com tampa. Potencial Zeta medido por meio da técnica de mobilidade microeletroforese Doppler a laser e tamanho médio de partículas é mensurado pelo espalhamento de luz dinâmico utilizando uma fonte de laser He-Ne ( $\lambda$  633 nm), disponível no Laboratório de Estudos em Peptídeos, IBILCE-UNESP.

- Scanning Electron Microscope, Top Con – SM 300, amostras estado sólido preparadas sobre fita adesiva de carbono, aplicando recobrimento condutor de ouro, operando com imagens com elétrons secundários, voltagem de 10 KV e aumentos no intervalo 100 a 15000 X, equipamento disponível no prédio Multiusuários I, Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), Departamento de Físico-química do Instituto de Química (IQ) UNESP, Campus Araraquara.

### III.4 Métodos

#### III.4.1 Purificação da argila SWy-1 – (adaptado de BATISTA, 2006)

O processo de purificação consistiu na dispersão de uma massa de argila bruta em um volume apropriado de água, o sistema foi mantido em agitação por cerca de 15 minutos e na sequência foi adicionado solução de HCl até pH 3,5. Após 30 minutos a suspensão resultante foi centrifugada e o mesmo procedimento foi repetido mais duas vezes. Neste processo o objetivo consiste na remoção de sais solúveis, como carbonatos.

O sedimento obtido foi novamente suspenso em água deionizada e desta vez adicionou solução de NaOH até pH 8,0. Este sistema foi deixado em repouso por cerca de 12 horas para a segregação das partículas por gravitação. Após esse período o sobrenadante foi sifonado e reservado em recipiente apropriado. Este processo foi repetido até que o sobrenadante obtido tornar-se claro, sem material em suspensão.

O sobrenadante obtido da etapa anterior foi acidificado, pH 3,5, sendo posteriormente adicionado solução saturada de NaCl para a obtenção de argila homoiônica (SWy-1-Na). O volume de solução de NaCl adicionado foi mensurado considerando a CTC da argila. Este sistema ficou em repouso por cerca de 24 horas para a floculação.

Após o processo de floculação se completar o sobrenadante límpido, transparente foi retirado por sifonação, restando a argila sódica hidratada no béquer, onde posteriormente esta passou por um processo de centrifugação para redução do volume.

A argila obtida da etapa anterior foi transferida para membranas de dialise de celulose. Estas foram mergulhadas em água deionizada em béqueres. Esta etapa de diálise teve o objetivo de remoção de ânions cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), para tal fora utilizada o teste  $\text{AgNO}_3$  em pequenas alíquotas desta água em um tubo de ensaio. A presença deste íon era indicada pela presença de um precipitado branco leitoso de  $\text{AgCl}$ .

O teste de presença de ânion cloreto foi realizado até resultado negativo, enquanto foi detectada sua presença foram feitas contínuas trocas da água dos béqueres, em intervalos de 12 horas.

A argila obtida do processo de diálise foi submetida a processo de liofilização para secagem. No final foi obtido um produto de cor clara, branca, com uma textura próxima a algodão.

#### **III.4.2 Determinação da CTC da argila**

A determinação CTC (capacidade de troca catiônica) foi realizada pelo método de Kjeldahl (nitrogênio total) em equipamento construído no próprio laboratório segundo a **Imagem 1**.

O equipamento consistiu de um manta aquecedora acoplada a um balão de fundo redondo, conectado simultaneamente a um funil de separação (onde é armazenado a solução de  $\text{NaOH}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e ao condensador que por sua vez carrega o gás amônia e o vapor de água a um erlenmeyer coletor contendo solução de ácido bórico e indicador misto composto de verde de bromocresol e vermelho de metila. O sistema de arrefecimento do condensador consistiu de um frasco com banho de gelo conectado a uma bomba de aquário.

**Imagem 1:** Foto sistema Kjeldhal



A eficiência da recuperação da amônia foi previamente avaliada para garantir a confiabilidade dos resultados. Foram realizados ensaios em triplicata tomando uma concentração conhecida de cloreto de amônio, transferindo a massa do sal para o balão de fundo redondo contendo água deionizada em volume apropriado, junto ao indicador fenolftaleína para garantir o excesso de NaOH no meio, que foi gotejada gradativamente pelo funil de separação. A destilação foi realizada sob aquecimento por cerca de 40 min, carreando o gás amônia despreendido pelo condensador ao frasco coletor contendo solução de ácido bórico 2% m/v, em excesso. O indicador presente no frasco coletor, ao final do processo, apresentou coloração azulada.

A determinação da recuperação da amônia partiu da medição do volume total de solução resultante, realizando mediante volumes conhecido, titulação em triplicata do borato formado, por uma solução de HCl padronizada. O ponto de viragem do indicador consistiu no aparecimento de uma coloração rósea clara.

Evidenciada a eficiência do sistema e método utilizados, passou-se para a etapa de preparo das argilas para determinação da CTC. As amostras de montmorilonita bruta e liofilizada, ambas na forma sódica, foram suspensas e saturadas com cloreto de amônio, com intuito de promover a troca de cátions  $\text{Na}^+$ , por  $\text{NH}_4^+$  para a determinação da CTC. A suspensões foram agitadas por 30 min e deixadas em repouso por 24h. Na sequência as amostras foram centrifugadas por 30 min e o sólido

argila-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> foi separado do sobrenadante e lavado 3 vezes com água deionizada repetindo o processo de centrifugação. Posteriormente procedeu-se a secagem do material em estufa a 60 °C.

Após a obtenção das argilas secas, trocadas com íon amônio, prepararam-se suspensões aquosas de massas conhecidas sendo sequencialmente submetidas ao processo de destilação e determinação da CTC. Foram realizadas três destilações para cada tipo de argila e para cada destilação a determinação da amônia despreendida por meio da titulação foram realizadas em triplicadas.

### **III.4.3 Determinação de distribuição de tamanho de partícula e Potencial Zeta**

A determinação do tamanho médio de partículas e potencial Zeta foi obtida utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument Ltd), mediante suspensões de argila bruta e tratada, ambas em concentração de 0,11 g L<sup>-1</sup>, com tempo de equilíbrio de 30 segundos.

O tamanho médio de partículas foi realizado pelo espalhamento de luz dinâmico utilizando uma fonte de laser He-Ne ( $\lambda$  633 nm). Essa técnica quantifica a difusão de partículas que se movem sob movimento browniano e converte essa em tamanho e em distribuição de tamanhos utilizando a relação de Stokes-Einstein (MILLER, 1924).

O potencial zeta é medido por meio da técnica de microeletroforese Doppler a laser no qual um campo elétrico é aplicado a dispersão de partículas, que passam a se mover com uma velocidade relacionada ao seu potencial zeta. Essa velocidade é medida por uma técnica interferométrica a laser patenteada, chamada M3 PALS (espalhamento de luz com análise de fases).

### **III.4.4 Preparo da suspensão de SWy-1**

Adicionou-se 5,4 mg de argila SWy-1 a um erlenmeyer com capacidade para 100 mL e, em seguida, e com pipeta volumétrica de (50,00 ± 0,05) mL adicionou-se água recém-deionizada, mantendo-se o sistema durante 24 horas sob agitação ininterrupta em agitador magnético, a fim de se obter uma suspensão estável de concentração 0,11 g L<sup>-1</sup>.

## **III. 4. 5 Preparo das soluções**

### ***III. 4. 5. 1. Preparo da solução de 8-HQ em água***

A solução estoque de 8-hidroxiquinolina (8-HQ), de concentração 1,1022x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, foi preparada pela transferência quantitativa de 4,0 mg de 8-HQ sólida a um balão volumétrico de 25,00 ± 0,04 mL. No processo de dissolução foram acionadas 20 gotas de

metanol e submetido a um aparelho de ultra-som durante 5 minutos em intervalos de 1 minutos, agitando-se a solução ao final de cada um desses intervalos. Sendo assim, somente ao fim desse processo completou-se o volume do balão com água recém-deionizada. Além disso, realizou um aquecimento da mesma durante 5 minutos a 40°C, completando a dissolução da massa de 8-HQ adicionada. A solução obtida de coloração amarela foi mantida sob refrigeração, devidamente vedada e na ausência de luz.

#### ***III. 4.5. 2 Preparo da solução estoque de nitrato de ferro III octahidratado***

O preparo da solução de solução estoque de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  de concentração  $5,38 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , foi preparada pesando a massa de sal conveniente e feita diluições conforme necessidade. A padronização fora feita por titulometria de EDTA.

#### ***III.4.5.3 Preparo solução de cloreto de níquel (II) hexahidratado***

Preparou-se uma solução estoque  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , de concentração  $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . A padronização fora feita por titulometria de EDTA.. Diluições da solução preparada foram realizadas conforme necessário.

#### ***III.4.5.4 Preparo solução de cloreto de cobalto II hexahidratado***

Preparou-se uma solução estoque de cloreto de cobalto hexahidratado, de concentração  $4,73 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , que foi padronizada por retrotitulação com EDTA, em pH 10, utilizando Negro de Eriocromo T como indicador. Diluições da solução preparada foram realizadas conforme necessário.

### **III.4. 6 Preparo das amostras para leitura espectrofotométrica**

As amostras foram preparadas fazendo-se adições sucessivas de solução de 8-HQ ou do íon metálico, diretamente a cubeta contendo 3,0 mL de água deionizada ou suspensão aquosa de argila, sendo as leituras espectrofotométricas feitas imediatamente após uma série de agitações manuais.

#### ***III.4.6.1 Sistema [8-HQ:H<sub>2</sub>O]***

Por meio adições de microvolumes da solução recém preparada de 8-hidroxiquinolina, à uma cubeta contendo 3,0 mL de água deionizada, no intervalo de concentração de  $(0,44 < C_{8\text{-HQ}} < 3,96) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Ao final de cada adição de 8-HQ, o sistema foi agitado por cerca 30 vezes, pela inclinação da cubeta em um ângulo de 180°, e em seguida o espectro Uv-Vis foi obtido. O pH do meio foi monitorado ao longo do ensaio.

#### **III.4.6.2 Sistema [SWy-1:8-HQ]**

Foram adicionados microvolumes da solução preparada da solução de 8-hidroxiquinolina, à uma cubeta contendo 3,0 mL da suspensão de SWy-1, no intervalo de concentração de  $(3,0 \leq C_{8\text{-HQ}} \leq 68,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Ao final de cada adição de 8-HQ, o sistema foi agitado 30 vezes, pela inclinação da cubeta em um ângulo de  $180^\circ$ , e em seguida a leitura espectrofotométrica foi realizada. A suspensão da cubeta teve o pH medido no decorrer das medições.

#### **III.4.6.3 Sistema [8-HQ:H<sub>2</sub>O]-M<sup>n+</sup>**

Foram realizadas adições de microvolumes das soluções de íons metálicos recém preparada à uma cubeta contendo 3 mL de água recém deionizada e 0,16 mL da solução de 8-HQ, a fim de se obter uma concentração do complexante orgânico de  $6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os intervalos de concentração obtidos pela adição de microvolumes de íons Fe(III), Ni(II) ou Co(II), são respectivamente  $(0,16 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,27) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(4,0 \leq C_{\text{Ni(II)}} \leq 32,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  e  $(1,892 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 13,444) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Ao final de cada adição da solução de íons metálicos, o sistema foi agitado 30 vezes, pela inclinação da cubeta em um ângulo de  $180^\circ$ , e em seguida obteve-se o espectro. Ao longo do ensaio o pH dos sistemas foram monitorados.

#### **III.4.6.4 Sistema [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>**

Foram realizadas adições de microvolumes das soluções de íons metálicos M<sup>n+</sup> à uma cubeta contendo 3 mL da suspensão de SWy-1 e 0,16 mL da solução de 8-HQ,  $C_{8\text{-HQ}} = 6,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Os intervalos de concentração obtidos pela adição de microvolumes de íons Fe(III), Ni(II) ou Co(II), são respectivamente  $(0,10 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,61) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(2,0 \leq C_{\text{Ni(II)}} \leq 20,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $(1,892 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 13,444) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Ao final de cada adição da solução de íons metálicos, o sistema foi agitado 30 vezes, pela inclinação da cubeta em um ângulo de  $180^\circ$ , e em seguida obteve-se o espectro. Ao longo do ensaio o pH dos sistemas foram monitorados.

#### **III.4.6.5 Sistema [SWy-1:M<sup>n+</sup>]-8-HQ**

Nessa etapa, realizou-se o estudo para o sistema contendo íons Fe(III) ou Ni(II), previamente na superfície da argila [SWy-1:M<sup>n+</sup>] no qual foram adicionados microvolumes da solução de 8-hidroxiquinolina à cubeta contendo 3,0 mL da suspensão aquosa de SWy-1, e em sistemas distintos 156  $\mu\text{L}$  da solução de Fe(III) obtendo  $C_{\text{Fe(III)}} = 1,39 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e 108  $\mu\text{L}$  da solução estoque de Ni(II) ( $C_{\text{Ni(II)}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 72  $\mu\text{L}$  da solução estoque de

Co(II) obtendo  $C_{\text{Co(II)}} = 1,135 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A solução de 8-hidroxiquinolina foi adicionada no intervalo de concentração de  $(0,367 < C_{8\text{-HQ}} < 6,981) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para sistema na presença de íons Fe(III) e  $(4,0 \leq C_{8\text{-HQ}} \leq 64,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para sistema contendo íons Ni(II) e  $(4,409 \leq C_{8\text{-HQ}} \leq 44,090) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  para Co(II). Após cada adição de 8-HQ em ambos os estudos, a cubeta foi inclinada em um ângulo de  $180^\circ$  por 30 vezes, de maneira a homogeneizar o sistema, e obter o espectro. Mediu-se o pH da solução entre algumas leituras.

### III.4.7 Preparo dos compósitos para estudo em estado sólido

Os compósitos em estado sólido, para estudo de análise térmica e difratometria de raios X, foram preparados segundo o procedimento a seguir.

#### III. 4. 6 .1 Sistema M(III)-[8-HQ:SWy-1]

- 1- Suspensões metanólica de argila foram preparadas a partir da adição de 100 mg de SWy-1, (25 mL), as quais foram mantida sob agitação magnética por 24 h, preparou-se 2 suspensões em separado,  $M^{n+} = \text{Fe(III)}; \text{Ni (II)}$ ;
- 2- Adição de uma massa de 10,0 mg de 8-HQ ( $10\% m_{8\text{HQ}}/m_{\text{SWy-1}}$ ) a cada uma, mantendo novamente a suspensão sob agitação por 24 h;
- 3- Adição de uma massa de 0,018 g  $\text{Fe(NO}_3)_3$  ou de 0,0476 g de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $10\% m_{M^{n+}}/m_{\text{compósito}}$ ), a suas respectivas suspensões repetindo o procedimento de agitação por 24h;
- 4- Ambas as suspensões, para procedimento de secagem (eliminação do solvente, metanol), foram cobertas com papel de filtro e dispostas em capela sob exaustão contínua, para evaporação natural. Posteriormente foram armazenadas em frascos tipo *ependorf*®.

### III.4.8 Estudo adsortivo

Os estudos adsortivos foram executados tomando uma massa fixa de adsorvente,  $0,11 \text{ g L}^{-1}$ , em dois sistemas, o primeiro empregando argila SWy-1 pura e outro tomando o compósito [SWy-1:8-HQ], sendo a  $C_{8\text{-HQ}} = 10\% \text{ m/m}$ .

A suspensão de argila foi preparada conforme o item III.4.4 e foram transferidas sob agitação constante alíquotas de 10,00 mL em pipeta volumétrica a tubos do tipo falcon (15 mL). O compósito fora preparado mediante adição de microvolume da solução de 8-HQ, correspondente a 10 % de adsorvente, sendo submetido a sonicação por um tempo total de 25 minutos, com intervalo para substituição da água do banho.

Após um período de 24 horas de repouso os íons metálicos foram adicionados em microvolumes, tomando 10 pontos, em triplicata no intervalo de concentração: Fe(III) ( $5,58 < C_{\text{Fe(III)}} < 558,45$ )  $\text{mg L}^{-1}$  e Ni(II) ( $5,86 < C_{\text{Ni(II)}} < 586,39$ )  $\text{mg L}^{-1}$ ,  $T = (25 \pm 2)$  °C e pH 6,0, sendo na sequência submetidos a sonicação por 25 minutos intervalado para troca da água do banho.

Posterior a adição dos íons os sistemas foram centrifugados por 30 minutos a 3000 rpm, sendo coletado o sobrenadante em frascos plásticos de 25 mL e realizado a determinação da concentração em equilíbrio de  $M^{n+}$  por absorção atômica por chama, gás Ar-acetileno. A concentração adsorvida foi obtida mediante a diferença da concentração total e concentração em equilíbrio.

## IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### IV.1 Caracterização do adsorvente: tamanho de partícula, potencial Zeta e CTC

Para caracterização da superfície da argila pré e pós-tratamento, foi realizado o ensaio de distribuição e tamanho de partícula médio e em paralelo o potencial Zeta médio, uma vez que o comportamento da carga de superfície fornece informações fundamentais para a avaliação da estabilidade das suspensões e principalmente para a compreensão da interação entre o adsorvente e o adsorbato (COTTET, 2014) já que o processo de adsorção é impulsionado principalmente por forças eletrostáticas.

Por meio dos dados obtidos, dispostos na **Tabela 1**, é possível observar a diminuição do tamanho de partícula em suspensão para argila tratada na forma pura e compósito(argila-8-HQ) bem como a consequente diminuição do potencial Zeta.

**Tabela 1:** Caracterização argila bruta e tratada.

SWy-1	Tamanho partícula (nm)	Pot. Zeta (mV)	CTC meq/100g
<b>Bruta</b>	533,00 ± 13,35	- 32,10 ± 0,84	58,90 ± 8,15
<b>Tratada</b>	372,50 ± 6,393	- 53,30 ± 0,65	80,06 ± 2,31
<b>Bruta – 8-HQ</b>	524,40 ± 18,94	-32,90 ± 0,82	-
<b>Tratada – 8-HQ</b>	278,40 ± 13,89	- 47,80 ± 0,35	-

A avaliação dos resultados do potencial Zeta apresentados na **Tabela 1**, exibem um decréscimo quando o complexante orgânico está presente, sugerindo sua imobilização na superfície da argila. Potencial Zeta é um parâmetro que reflete a carga eficaz na dispersão de partículas, que pode ser influenciado por uma distorção da atmosfera iônica e adsorção (ZHAO, 2014).

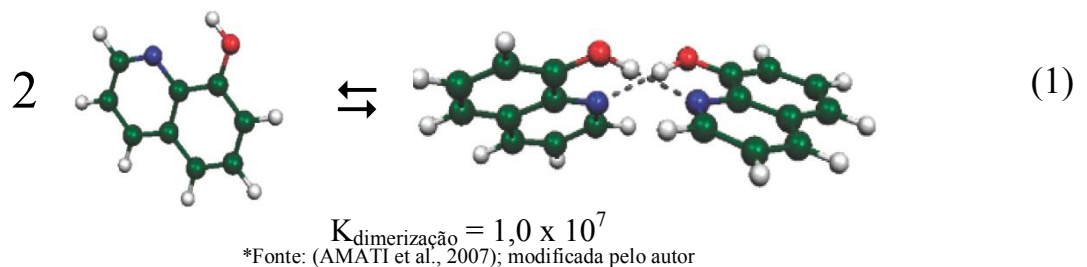
Os dados de capacidade de troca catiônica (CTC) corroboram com os resultados anteriores de potencial Zeta e Tamanho de Partícula, também apresentando um incremento para a argila tartada e indicando que do ponto de vista de aplicação como adsorvente, o tratamento empregado, melhora a capacidade adsortiva da argila montmorilonita.

## IV.2 Estudo Uv-Vis dos sistema em meio aquoso

### IV.2.1 Estudo dos sistemas aquosos na ausência de íons metálicos

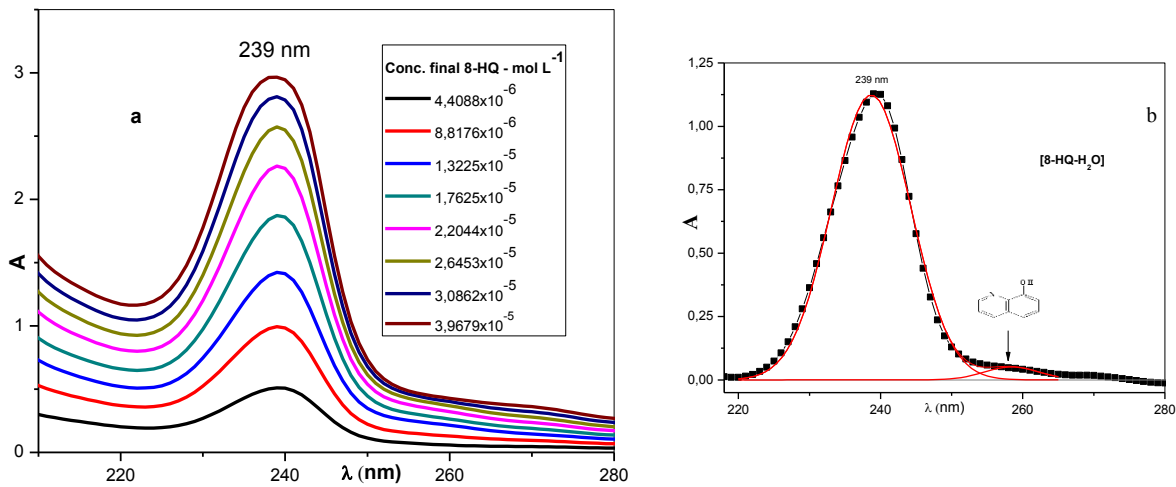
#### IV. 2.1.1 Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ]

Inicialmente, investigou-se o comportamento espectrofotométrico da 8-hidroxiquinolina em solução aquosa, **Figura 3**. A presença de diferentes espécies em solução é revelada pelo perfil dos espectros, com bandas de absorção característicos: espécie dimérica (8-HQ)<sub>2</sub>, com  $\lambda_{\max}$  239 nm e monômero, 8-HQ com  $\lambda_{\max}$  257 nm. É estabelecido um equilíbrio entre as espécies, com o equilíbrio deslocado no sentido de formação do dímero (8-HQ)<sub>2</sub>, conforme a **equação 1**:



Observou-se na **Figura 3a**, o aparecimento e intensificação da banda em 239 nm correspondente à espécie dimérica, consoante ao aumento da concentração da 8-HQ na solução. A **Figura 3b** tem-se o espectro de Uv-Vis para a  $C_{8\text{-HQ}} = 1,32 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  desconvoluído, ficando evidente a presença em solução aquosa das duas espécies em equilíbrio, sendo (8-HQ)<sub>2</sub> com  $\lambda_{\max}$  239 nm e (8-HQ) com  $\lambda_{\max}$  257 nm.

**Figura 3.** a) Sistema [8-HQ-H<sub>2</sub>O]: conjunto de espectro obtido a partir de concentrações crescentes de 8-HQ (  $0,44 < C_{8-HQ} < 3,96 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>). b) desconvolução da curva  $1,32 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C – pH 6



### V. 2.1 2 Sistema [SWy-1:8-HQ]

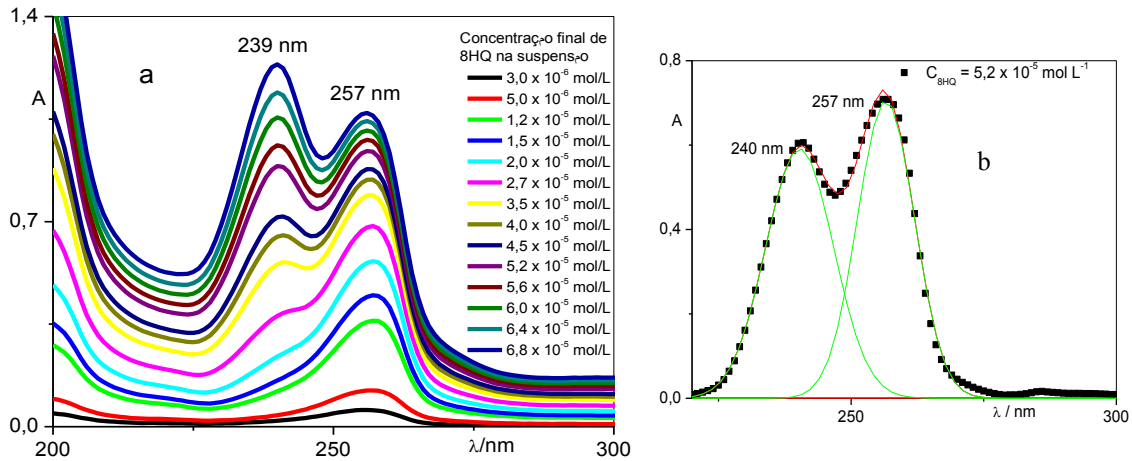
Moléculas orgânicas são largamente utilizadas para mapear ou detectar os sítios de adsorção de argilas, devido a sua fácil adsorção e detecção através de espectrofotometria de UV-visível e fluorescência.

Como exemplo tem-se o corante azul de metileno, corante catiônico que constitui boa sonda para avaliação de sistemas micro heterogênea, como se configura o sistema em questão, argila em suspensão. Uma vez que este exibe comportamento característico em função de sua concentração em solução, formando diversas espécies como monômeros, com absorção em diferentes comprimentos de onda como função do pH, dímeros moleculares ou mesmo trímeros e agregados maiores (SARTORI et al., 2011).

Entretanto, apesar das boas características como sonda para sítios ácidos, o corante azul de metileno, não apresenta uma característica importante no que se refere à possibilidade de quelação de íons metálicos. Neste sentido, a utilização da 8-HQ apresenta-se como uma opção importante por sua característica de agente quelante, seletivo em função do pH, permitindo, não só a atuação quanto sonda, mas também enquanto agente quelante.

Dessa maneira, estão representados na **Figura 4** os espectros obtidos para a investigação da interação do complexante orgânico 8-HQ com o sistema micro heterogêneo, constituído pela argila em suspensão, no intervalo de concentração de 8-HQ de:  $(0,3 < C_{8-HQ} < 6,8) \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, bem como a desconvolução da curva  $C_{8-HQ} = 5,2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 4.** a) Sistema [8-HQ-SWy-1] conjunto de espectros referentes às adições de 8-HQ à suspensão de SWy-1 ( $0,3 < C_{8-HQ} < 6,8$ )  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. b) Desconvolução curva  $C_{8-HQ} = 5,2 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais  $T = (25 \pm 2)$  °C; pH 6



A avaliação destas curvas permite inferir:

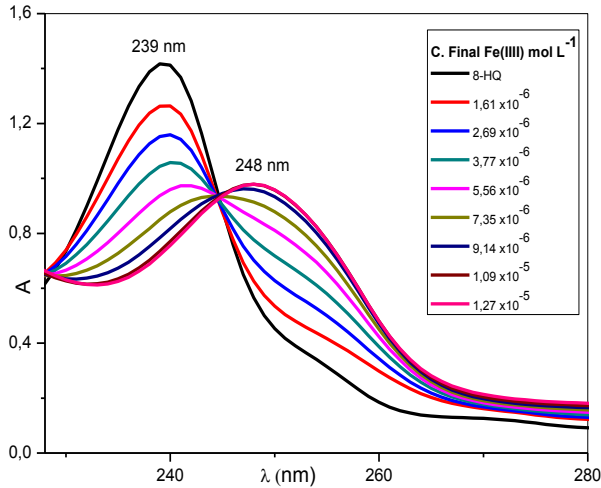
- 1- Presença do monômero protonado nos sítios ácidos da argila, observado pelo aumento da intensidade da banda em 257 nm;
- 2- Observa-se o aparecimento e intensificação da banda em 239 nm, atribuído a presença do dímero  $(8-HQ)_2$ , para as concentrações de 8-HQ superiores a  $2,7 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, como consequência da saturação dos sítios ácidos da SWy-1 pelo monômero.

## V.2.2 Estudos do sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O] na presença de íons metálicos

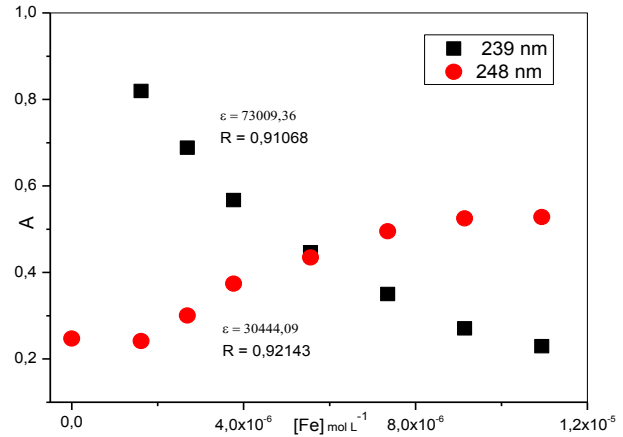
### IV. 2.2.1 Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ] – Fe(III)

Na **Figura 5** estão representados os espectros obtidos para a investigação do sistema Fe(III)-8-HQ em meio aquoso. O conjunto de espectro foi obtido após a adição gradual de íons Fe(III) no intervalo de  $(0,16 < C_{Fe(III)} < 1,27) \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> sobre o sistema aquoso de [H<sub>2</sub>O:8-HQ],  $C_{8-HQ} = 6 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 5.** Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ] – Fe(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de íons Fe(III) ( $0,16 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,27 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C; pH 6

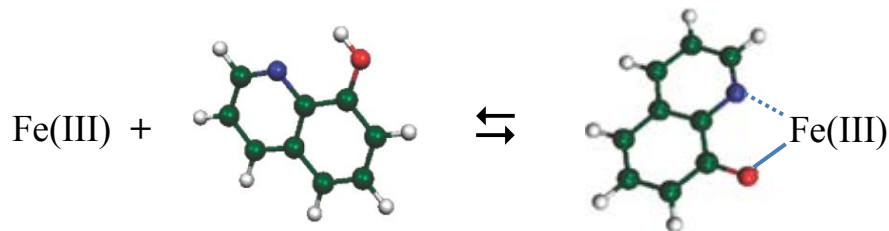


**Figura 6.** Relação  $A \times C$  (Fe(III)) obtidos da Figura 5, em 239 nm e 248 nm (Fig. 5)



Com o aumento da concentração de íons Fe(III) no sistema, se torna evidente o aparecimento de uma banda de absorção com máximo em 248 nm e conseqüente diminuição de intensidade da banda referente ao dímero (8-HQ)<sub>2</sub>, com  $\lambda_{\text{max}}$  239 nm. Entende-se que o aparecimento e intensificação da banda com  $\lambda$  248 nm, corresponde a espécie complexa formada, em meio aquoso, conforme apresentado no **Modelo 1**.

**Modelo 1.** Complexo (8-hidroxiquinolina)ferro(III)



As condições experimentais empregadas, para o sistema aquoso [H<sub>2</sub>O:8-HQ], pH 6,0 explica a baixa intensidade da banda corresponde ao complexo 8-HQ - Fe(III), com absorção máxima em 248 nm, visto que nesse pH há o estabelecimento de distintos equilíbrios entre espécies do íon metálico em solução aquosa, na forma de hidroxocomplexos, 1:2 e 1:3; com contribuição de cerca de 50 % para cada espécie (BAES,1976). Outros equilíbrios poderiam estar se estabelecendo entre as espécies de hidroxocomplexos e a 8-HQ além da formação de espécie mononuclear (8-HQ - Fe(III);  $\beta_1 = 12,85$ ;  $\beta_2 = 25,45$ ;  $\beta_3 = 36,95$ ) (TURNQUIST e SANDELL, 1968). Assim, é possível, como observado em estudo anteriores do mesmo

sistema na presença de íon Al(III) (FRANZIN, 2013), uma diminuição considerável na espécie Fe(III) e como consequência na concentração do complexo mononuclear, refletindo-se na intensidade da banda correspondente. A presença de outras espécies complexas em solução pode ser sugerida a partir da lei de BEER (**Figura 5**).

Uma vez que o íon Fe(III) forma de preferência complexos com ligantes que se coordenam por meio de átomos de oxigênio (O) (LEE, 1999), no caso da 8-HQ sítios ácido com o grupo OH – fenólico e não com o nitrogênio N – básico (N-piridímico), com vistas ao complexante, este fato corrobora com a baixa absorvidade molar do complexo referente aos íons ferro, quando comparados ao complexo formado com íons alumínio (resultado de estudos anteriores),  $\epsilon$  30444 e 70090 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, respectivamente, (**Figura 6**).

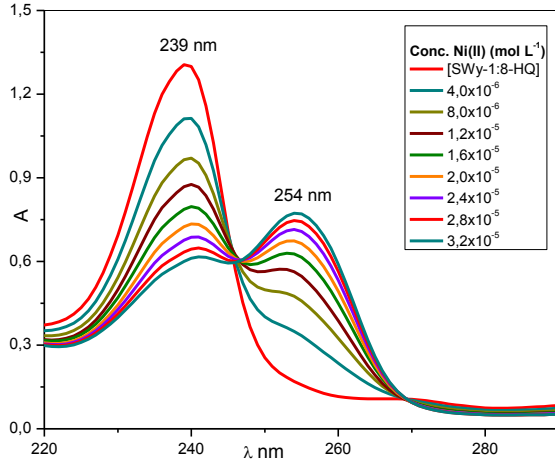
O deslocamento hipsocrômico verificado no comprimento de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{max}}$ ) para o complexo Fe(III) em relação ao Ni(II) e Co(II) bem como quando comparado a resultados de estudos anteriores empregando íons Al(III), Cu(II), corrobora com a proposta de complexação preferencial com os átomos de O do grupo OH fenólico da 8-HQ. Este deslocamento evidencia a presença de uma transição eletrônica mais energética, o que permite sugerir uma menor estabilidade para o complexo formado com os íons Fe(III) (LEE, 1999).

#### IV.2.2.2 Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ]-Ni(II)

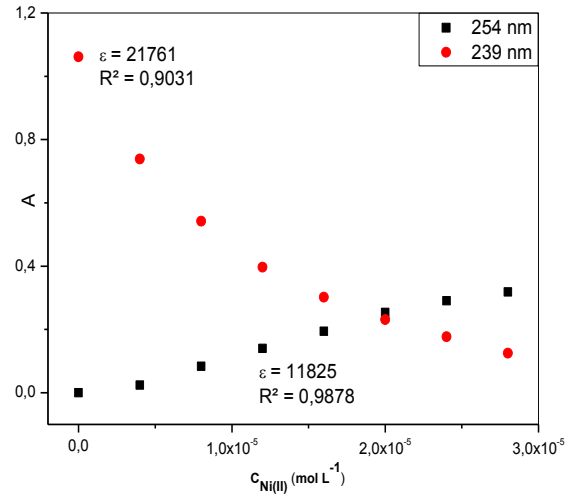
Na **Figura 7** está representado o conjunto de espectros obtido para o sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O]-Ni(II). O presente estudo foi levado a cabo a partir de adições graduais de íons Ni(II), no intervalo de concentração ( $4,00 \leq C_{\text{Ni(II)}} \leq 32,00$ ) x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, sobre o sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O],  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

A partir da análise do conjunto de espectros, verifica-se que com o aumento da concentração de íons Ni(II) há o decréscimo da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, referente a espécie dimérica (8-HQ)<sub>2</sub>, e conseqüente aparecimento e intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  254 nm. Tal comportamento permite sugerir que há a formação do complexo [Ni(8-HQ)<sub>n</sub>]<sup>+2-n</sup> em meio aquoso, conforme sugere o **Modelo 2**. A discriminação do sinal em 254 nm torna-se evidente a partir das primeiras adições de íons Ni(II), dessa maneira a evidência de formação desse complexo é dada em solução levemente concentrada, até o ponto em que as moléculas de complexante orgânico (8-HQ) disponíveis foram consumidas pelos íons metálicos presentes em solução.

**Figura 7.** Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ] – Ni(III) conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de íons de Ni(II), ( $4,0 \leq C_{Ni(II)} \leq 32,0$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> Espectros não diferenciais T = (25 ± 2) °C; pH 6



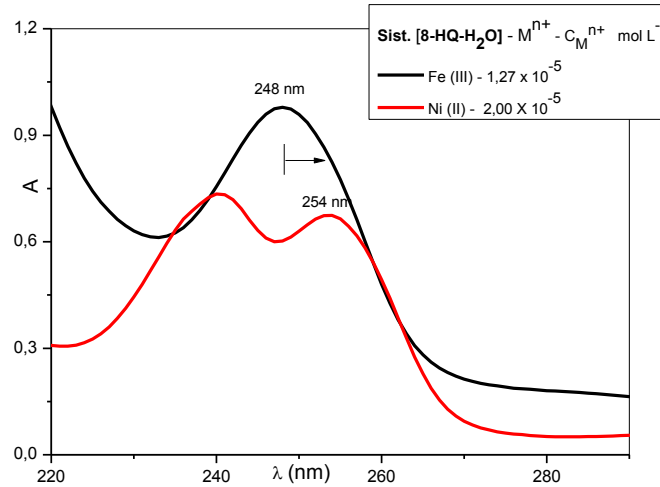
**Figura 8.** Relação AxC (Ni(II)) obtidos para obtidos da Figura 7, λ 239 nm e 255 nm



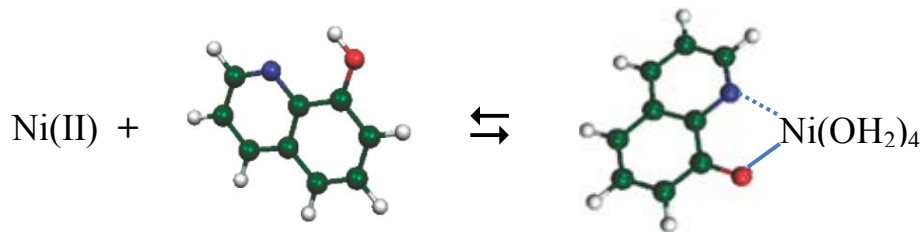
Por meio dos coeficientes de absorvidade molar obtidos pela Lei de Beer, representado na **Figura 8**, é possível justificar a baixa intensidade absorção da banda de absorção referente ao complexo formado  $[Ni(8-HQ)_n]^{+2-n}$  ( $\lambda$  255 nm), quando comparada à espécie dimérica,  $\lambda$  239 nm, com  $\epsilon = 21761$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (**Figura 7**), uma vez que o complexo possui menor constante, sendo  $\epsilon = 11.527$  L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

Uma análise comparativa dos sistemas de Fe(III) com os sistemas de Ni(II) é possível inferir uma maior estabilidade do complexo formado com íons Ni(II),  $[Ni(8-HQ)_n]^{+2-n}$ , que apresenta  $\lambda$  254 nm, uma vez que visualiza-se um deslocamento batocrômico (**Figura 9**), em relação ao complexo de íons Fe(III) que possui  $\lambda_{max}$  248 nm. Por outro lado a sensibilidade do sistema a estes íons possui comportamento inverso a medida que o complexo  $[Fe(8-HQ)_n]^{+3-n}$  possui um coeficiente de absorvidade molar superior ao do Ni(II), com  $\epsilon$  iguais a 30444 e 11825 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> respectivamente. Dessa maneira o sistema possui maior sensibilidade a presença do íon Fe(III), visto a menor concentração de íon necessária para discriminação do sinal correspondente ao complexo, dada a partir de  $C_{Fe(III)} > 3,766 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

**Figura 9.** Sobreposição sistema [8-HQ-H<sub>2</sub>O] na presença de íons Fe(III) e Ni(II); Visualização deslocamento batocrômico (seta preta)



**Modelo 2.** Complexo mono(8-hidroxiquinolina)níquel(II)

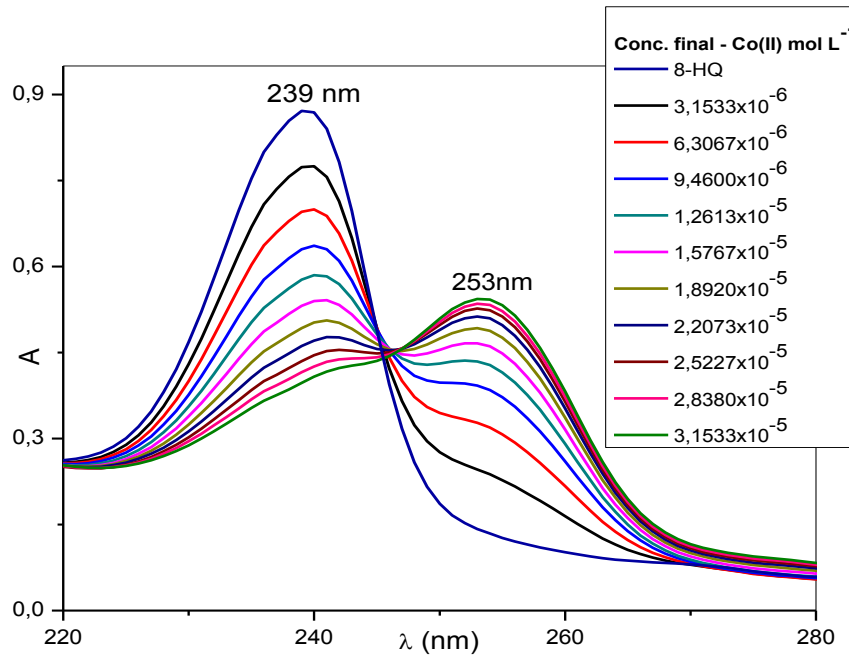


#### IV.2.2.3 Sistema [H<sub>2</sub>O:8-HQ]-Co(II)

O conjunto de espectros obtido para o sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O]-Co(II) está representado na **Figura 10**. O mesmo foi obtido a partir de adições graduais de íons Co(II), no intervalo de concentração ( $3,15 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 31,5$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, sobre o sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O],  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

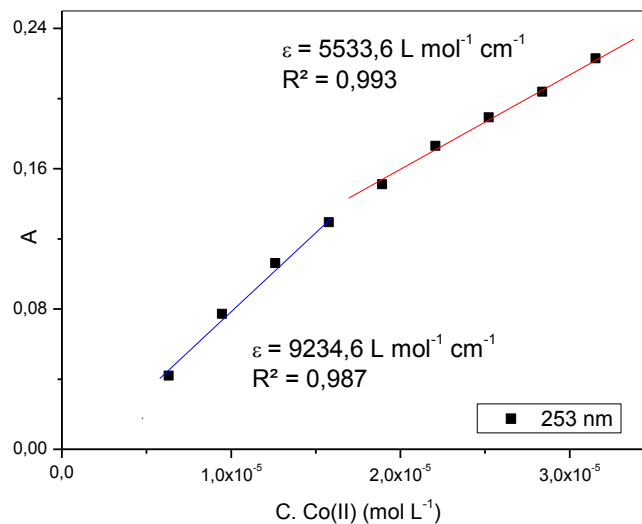
A partir da análise do conjunto de espectros, verifica-se que com o aumento da concentração de íons Co(II) há o decréscimo da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, referente a espécie dimérica (8-HQ)<sub>2</sub>, e conseqüente aparecimento e intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  253 nm. Tal comportamento permite sugerir que há a formação do complexo [Co(8-HQ)<sub>n</sub>]<sup>+2-n</sup> em meio aquoso. O sinal em  $\lambda$  253 nm torna-se definido a partir da concentração de Co(II) =  $1,153 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, sugerindo o decréscimo da concentração das moléculas de complexante orgânico pelos íons metálicos presentes em solução.

**Figura 10.** Sistema [8-HQ:H<sub>2</sub>O]-Co(II): conjunto de espectros obtido pela adição crescentes de Co(II), ( $3,15 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 31,5$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais. T= (25±2) °C, pH 6.



Por meio da relação  $A \times C_{\text{Co(II)}}$ , apresentada na **Figura 11**, é possível verificar a presença de dois grupos, com espécies distintas em solução, tendo em vista o comportamento observado pelo desvio da Lei de Beer. A correlação para as primeiras adições de Co(II), segmento azul, exibem um  $\epsilon$  9.234,6 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, ao passo que as cinco últimas adições de Co(II) (segmento vermelho) apresentam  $\epsilon$  equivalente a 5.533,6 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>.

**Figura 11.** Correlação  $A \times C_{\text{Co(II)}}$  para 253 nm, obtida a partir da Figura 10



O comportamento exibido na **Figura 11** está relacionado com o conjunto de espectros da **Figura 10**, na qual nota-se que o sinal de absorção em  $\lambda$  253 nm não define-se com as primeiras adições de íons Co(II), tornando-se bem definido a partir das adições finais, a partir de Co(II) com concentração superiores a  $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com predominância da espécie complexa, que absorve em  $\lambda$  253 nm.

A avaliação do desvio observado na relação  $A \times C_{\text{Co(II)}}$  permite sugerir um favorecimento da formação do complexo nas menores concentrações, fato ditado pela constante de complexação, aliado a possibilidade interações eletrostáticas para as maiores concentrações de íons Co(III), elementos que contribuem para a alteração da absorvidade molar da espécie (SKOOG, 1995) e ainda a menor estabilidade do complexo formado com Co(II) quando comparado ao íon Ni(II), tendo respectivamente absorção com  $\lambda_{\text{max}}$  em 253 e 254 nm.

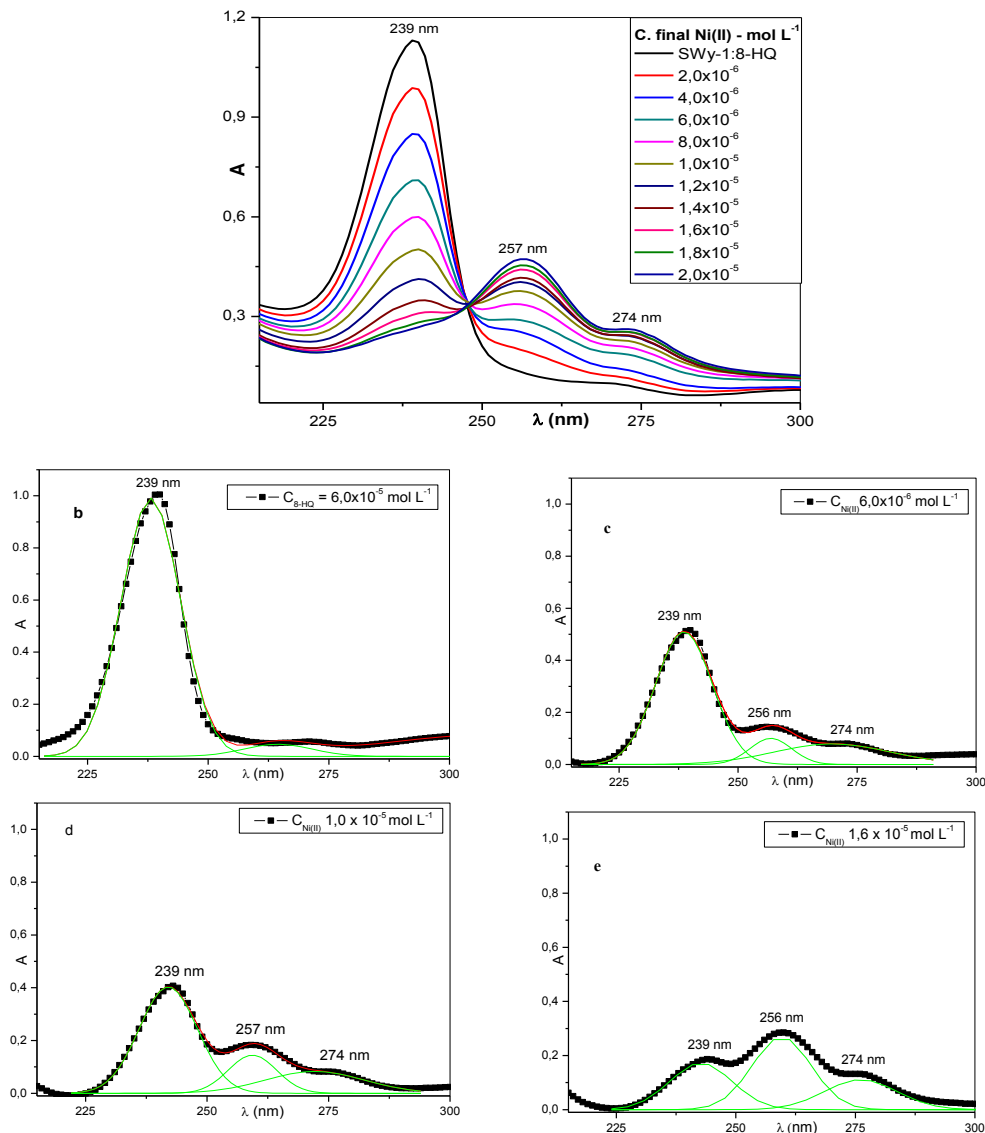
### IV.2.3 Estudo Uv-Vis do compósito [SWy-1:8-HQ] na presença de íons metálicos

#### IV.2.3.1 Sistema [SWy-1:8-HQ] – Ni(III)

O espectro Uv-Vis representado na **Figura 12- a** foi obtido pela adição gradual de íons Ni(II), à suspensão aquosa [SWy-1:8-HQ],  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , no intervalo de concentração  $(2,0 \leq C_{\text{Ni(II)}} \leq 20,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

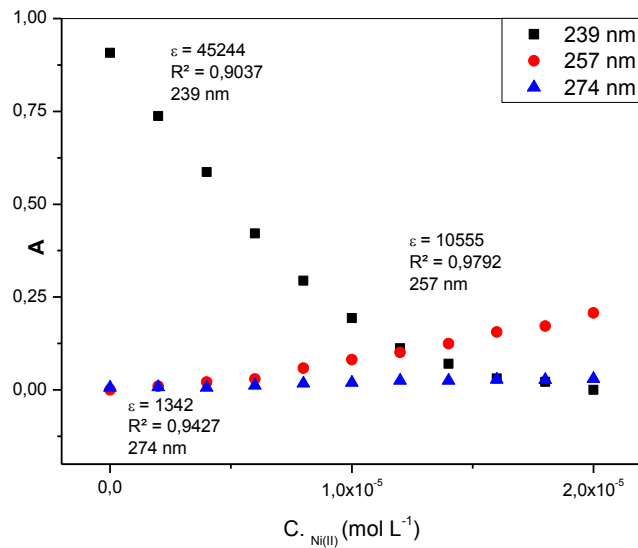
Uma análise da **Figura 12 - a**, em consonância com suas respectivas desconvoluções, representadas na **Figura 12 b-e**, possibilita verificar que com o aumento da concentração de íons Ni(II) ocorre a diminuição da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, referente ao dímero  $(8\text{-HQ})_2$ , concomitantemente ao aparecimento e intensificação de dois sinais, o primeiro uma banda em  $\lambda$  257 nm, bem como um ombro em  $\lambda$  274 nm. A absorção em  $\lambda$  257 nm sugere a formação de uma nova espécie complexa com a argila.

**Figura 12.** Sistema [SWy-1:8-HQ]-Ni(II): **a)** adição em concentração crescente de íons Ni(II) a [SWy-1:8-HQ] ( $2,0 \leq C_{Ni(II)} \leq 20,0$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. **b-e)** Desconvoluções das curvas referentes às  $C_{Ni(II)}$  (0; 0,6; 1,0; 1,6)  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais. T=(25±2) °C, pH 6.



A relação  $A \times C_{Ni(II)}$ , representada na **Figura 13**, permite verificar o decréscimo da absorvância da espécie com  $\lambda_{max}$  em 239 nm concomitante ao aumento da absorvância da espécie em  $\lambda_{max}$  257 nm e discreto aumento da banda com absorção em 274 nm. Observa-se que o coeficiente de absorvância molar ( $\epsilon$ ) da banda com  $\lambda_{max}$  em 257 nm (curva vermelha), apresenta valor de  $10.555 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , inferior ao obtido para o mesmo íon quando estudado em sistema aquoso [8-HQ:H<sub>2</sub>O], o qual  $\epsilon$  foi de  $11.527 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

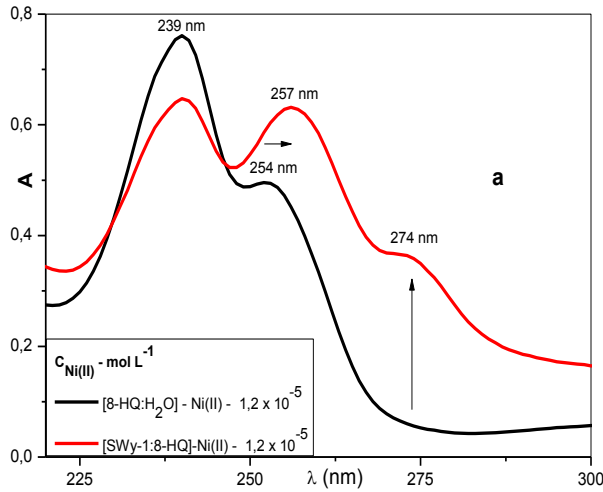
**Figura 13.** Correlação  $A \times C_{Ni(II)}$  para 239 nm, 257 nm e 274 nm, obtida a partir da Figura 12.



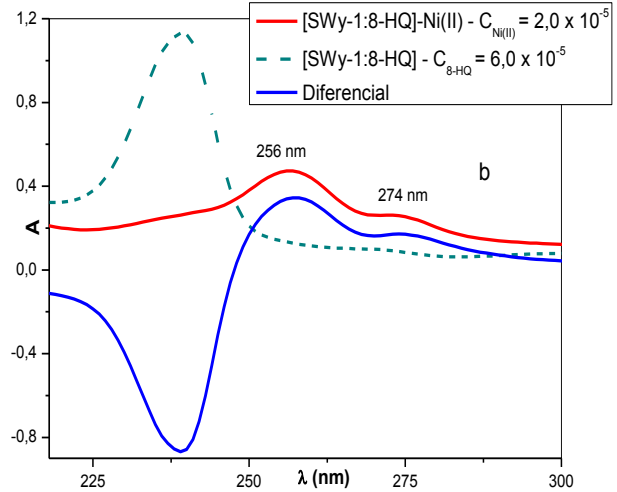
A **Figura 14** apresenta o estudo comparativo entre o sistema aquoso, [8-HQ:H<sub>2</sub>O], e suspensão, [SWy-1:8-HQ], na presença de íons Ni(II). A análise das curvas evidencia um deslocamento batocrômico de  $\lambda$  254 nm para  $\lambda$  257 nm na presença de argila, o que indica a formação de um complexo ternário de maior estabilidade do tipo  $\{[Si-O]_n - [Ni(II)-(8-HQ)_k]\}^{+2-n-k}$  (SIGEL, 1980).

O aparecimento do ombro de absorção em  $\lambda$  274 nm, visualizado na **Figura 14**, e elucidado pela curva azul, diferencial, **Figura 15**, é atribuído à maior contribuição do grupo OH fenólico na complexação (SILVERSTEIN et al., 1979). Esse comportamento também foi observado para o sistema na presença de íons Fe(III) e em estudo anteriores ions Zn(II) e Al(III).

**Figura 14.** Sobreposição dos espectros. Visualização do deslocamento batocrômico (seta horizontal) e efeito hipercrômico (seta vertical).  $C_{8\text{-HQ}} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 6



**Figura 15.** Sobreposição sistema na presença (—) e ausência do íon Ni(II) (---); diferencial: (—).



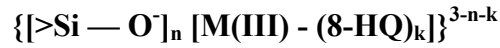
### V.2. 3.2 Sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III)

Na **Figura 16**, estão representados os espectros eletrônicos, e suas respectivas desconvoluções, obtidas a partir dos estudos espectrofotométrico do sistema aquoso [SWy-1:8-HQ] com adição de íon metálico, Fe(III) no intervalo de concentração  $(0,10 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,61) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com  $C_{8\text{-HQ}} = 6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir da análise da **Figura 16 a**, se torna evidente o comportamento semelhante ao observado para o sistemas anteriormente estudado empregando íons Al(III), Ni(II) [SWy-1:8-HQ] –  $M^{n+}$ . Assim, com o aumento da  $C_{\text{Fe(III)}}$  ocorre a diminuição de intensidade da banda em 239 nm, referente a espécie dimérica,  $(8\text{-HQ})_2$ , e o conseqüente aparecimento e intensificação de duas bandas de absorção, presentes em  $\lambda = 258 \text{ nm}$  e  $\lambda = 272 \text{ nm}$ .

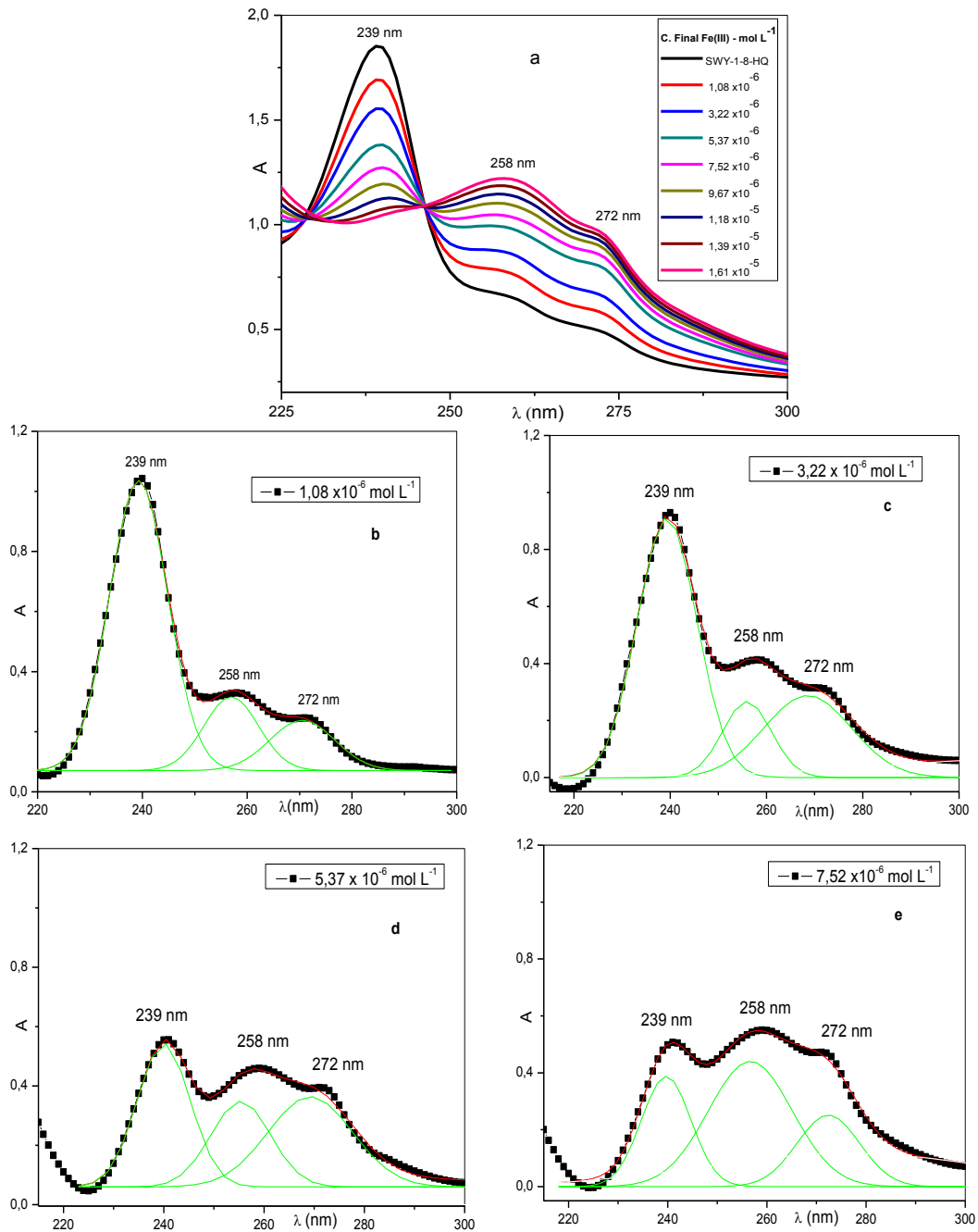
A presença e a evolução destas bandas com a adição do íon Fe(III) fica evidenciado a partir das curvas apresentadas na **Figura 16 b – e** resultado da desconvolução das curvas originais, individuais, obtidas após cada adição de íons Fe(III).

A absorção em  $\lambda = 258 \text{ nm}$  é característica da presença de uma nova espécie complexa formada com a SWy-1. A **Figura 17** apresenta a superposição dos espectros obtidos para os sistemas aquosos e em suspensão da argila, evidenciando o deslocamento batocrômico. Conforme foi sugerido em estudos anteriores, empregando íons Al(III), Zn(II) (BINHARDI, 2010) e Cd(II) (RODRIGUES, 2007) realizados neste grupo de pesquisa, o que corrobora e complementa a ideia de formação de um complexo ternário do tipo:



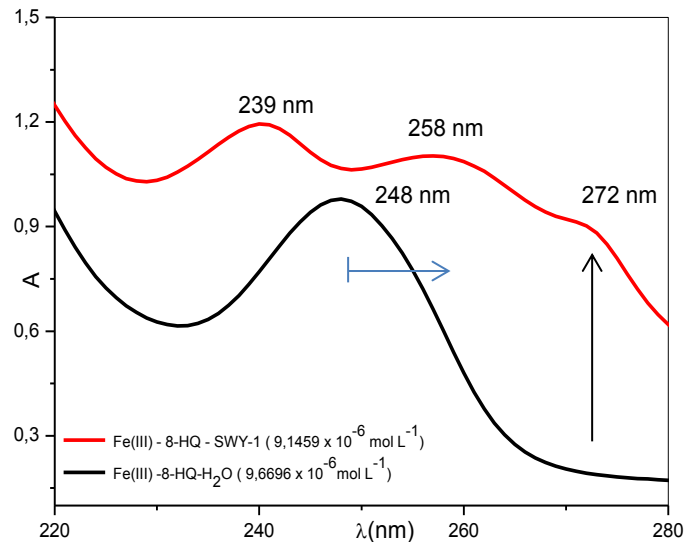
para  $n$  sendo o número de sítios de oxigênio (doadores);  $k$  o número de íons ligantes. O par de valores  $(n,k)$  pode assumir valores  $(1,1)$ ,  $(1,2)$  e  $(2,1)$ , pelo menos três espécies complexas distintas podem aparecer sobre o substrato da SWy-1 (SINGEL,1980).

**Figura 16.** Sistema [SWy-1:8-HQ] - Fe(III) a) adições crescente de íons Fe(III) ( $0,10 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; b,c,d,e) desconvolução das curvas Fe(III) = (1,07; 3,22; 5,37; 7,52)  $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . Espectros não diferenciais.  $C_{\text{8-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ .



Compostos ternários, conforme apresentado anteriormente, induz a formação de complexos mais estáveis, devido à interação mais forte dos íons com os ligantes, contemplando a semelhança dos sistemas investigados neste trabalho.

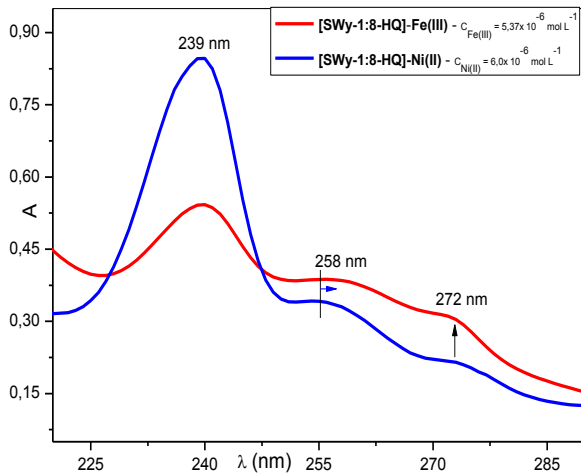
**Figura 17.** Sobreposição dos espectros obtidos para os sistemas estudados para a visualização dos efeitos de superfície causados pela SWy-1. Setas: Azul – efeito batocrômico; preta: contribuição do grupo OH ligado ao anel. C8-HQ =  $6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .



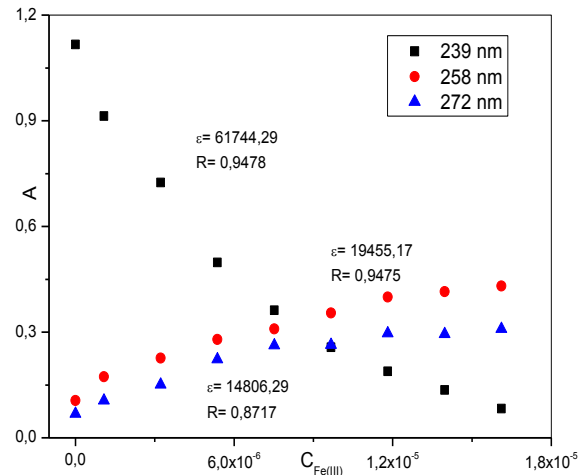
O ombro observado em  $\lambda = 272 \text{ nm}$ , **Figura 17**, permite inferir que há complexação bidentada (sítios: N-piridínico e grupo OH-fenólico) a considerar a intensificação do sinal em 272 nm atribuído ao grupo OH-fenólico (SILVESTREIN, 1979), conforme pode ser evidenciado pela **Figura 18**, a qual apresenta os espectros obtidos para os sistemas, [SWy-1:8-HQ]- $M^{n+}$ , para  $M^{n+} = \text{Fe(III)}$  e  $\text{Ni(II)}$  sobrepostos, demonstrando o efeito hipercrômico, para o sistema na presença de íons  $\text{Fe(III)}$ . Tal comportamento anteriormente discutido, (sistema  $[\text{H}_2\text{O}-8\text{-HQ}]-\text{Fe(III)}$ ) indica a preferência de coordenação de íons  $\text{Fe(III)}$  por átomos de O (grupo OH da molécula de 8-HQ e do grupo silanol do substrato).

Comportamento desta natureza foi observado no estudo do sistema em suspensão empregando o íons metálicos em pH 6  $\text{Zn(II)}$  (BINHARDI, 2010) e  $\text{Al(III)}$  (FRANZIN et al.,2013).

**Figura 18.** Espectros UV, sistema [SWy-1:8-HQ]- $M^{n+}$   $M^{n+}$  = (—) Ni(II) e (—) Fe(III);  $T = (25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , espectros não diferenciais



**Figura 19.** Relação AxC obtidos da Figura 16,  $\lambda$  239, 255 e 272 nm

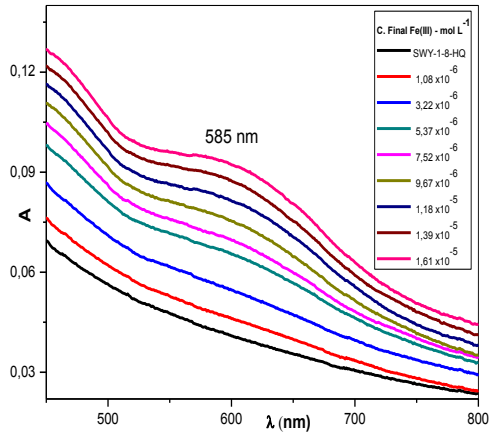


Uma análise comparativa dos sistemas estudados, na presença de íons Ni(II) e Fe(III), **Figura 18**, possibilita sugerir que para este último - [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) – que há maior estabilidade elucidada por um deslocamento batocrômico da banda de absorção máxima do complexo quando comparado ao de Ni(II),  $\lambda_{\text{max}}$  258 e 257 nm. O deslocamento batocrômico observado é atribuído a contribuição mais efetiva do grupo OH, na coordenação de íons Fe(III), levando em conta sua preferência por átomos de oxigênio, com a formação de um anel de 5 membros que aumenta a estabilidade do complexo. Por outro lado, ocorre, paralelamente, a interação do íon Fe(III) com os grupos silanois da SWy-1. O favorecimento destas interações, seja com o grupo OH da molécula do 8-HQ ou do silanol, aumenta ainda mais a estabilidade do complexo ternário.

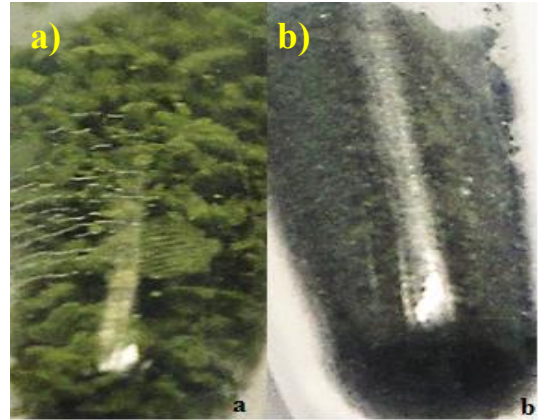
A **Figura 19** apresenta a relação absorção do sistema [SWy-1:8-HQ] em função do aumento da concentração de Fe(III). Observa-se o decréscimo da banda do dímero em 239 nm com o conseqüente aumento da absorvância em 258 nm e 272 nm atribuída a espécie complexa e contribuição do grupo OH fenólico.

Este complexo apresenta, além do ombro efetivo em  $\lambda$  272 nm, uma banda de transferência de carga metal ligante (MLCT) (GHEDINI, 2002), o que contribui para o aumento de estabilidade do complexo, exibindo um sinal de baixa intensidade com absorção máxima em  $\lambda = 585$  nm, apresentado na **Figura 20**, correspondente a região espectral do laranja/vermelho cuja cor complementar varia do azul a tons esverdeados, como observado na **Figura 21**.

**Figura 20.** Sistema [SWy-1:8-HQ] – Fe(III): região do visível, adições crescente de íons Fe(III) ( $0,10 < C_{\text{Fe(III)}} < 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ). Espectros não diferenciais.  $T = (25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$



**Figura 21.** Fotos compostos sólidos; a- [SWy-1-8-HQ] e b- [SWy-1-8-HQ]-Fe(III)



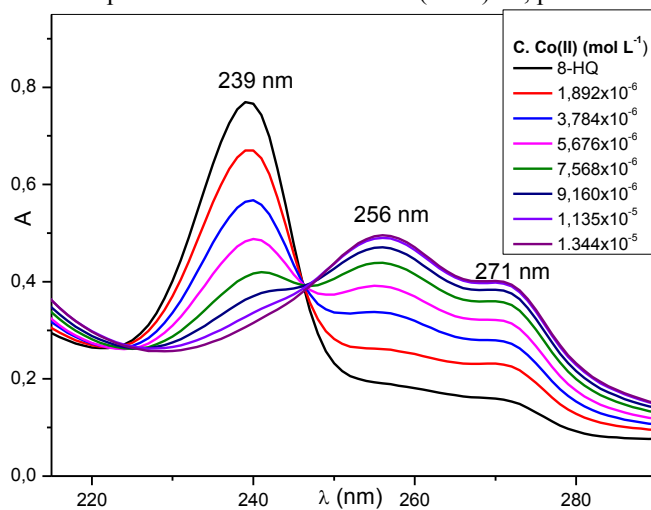
Estão representados na **Figura 21**, imagem dos compostos sólidos, na qual se verifica a formação de um sólido de coloração verde característico do composto [SWy-1:8-HQ] (**Figura 21-a**) e para composto preparado na presença de íons Fe(III), há a formação de um sólido de coloração azul esverdeado [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) (**Figura 21-b**), explicitando a cor complementar da região de absorvância no visível, demonstrado pela **Figura 20**, contemplando a discussão acima realizada de tal efeito.

### V.2. 3.3 Sistema [SWy-1:8-HQ]- Co(II)

O conjunto de espectros, representado na **Figura 22**, foi obtido pela adição gradual de íons Co(II), no intervalo de concentração ( $1,892 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 13,444$ )  $\times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , à suspensão aquosa [SWy-1:8-HQ],  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

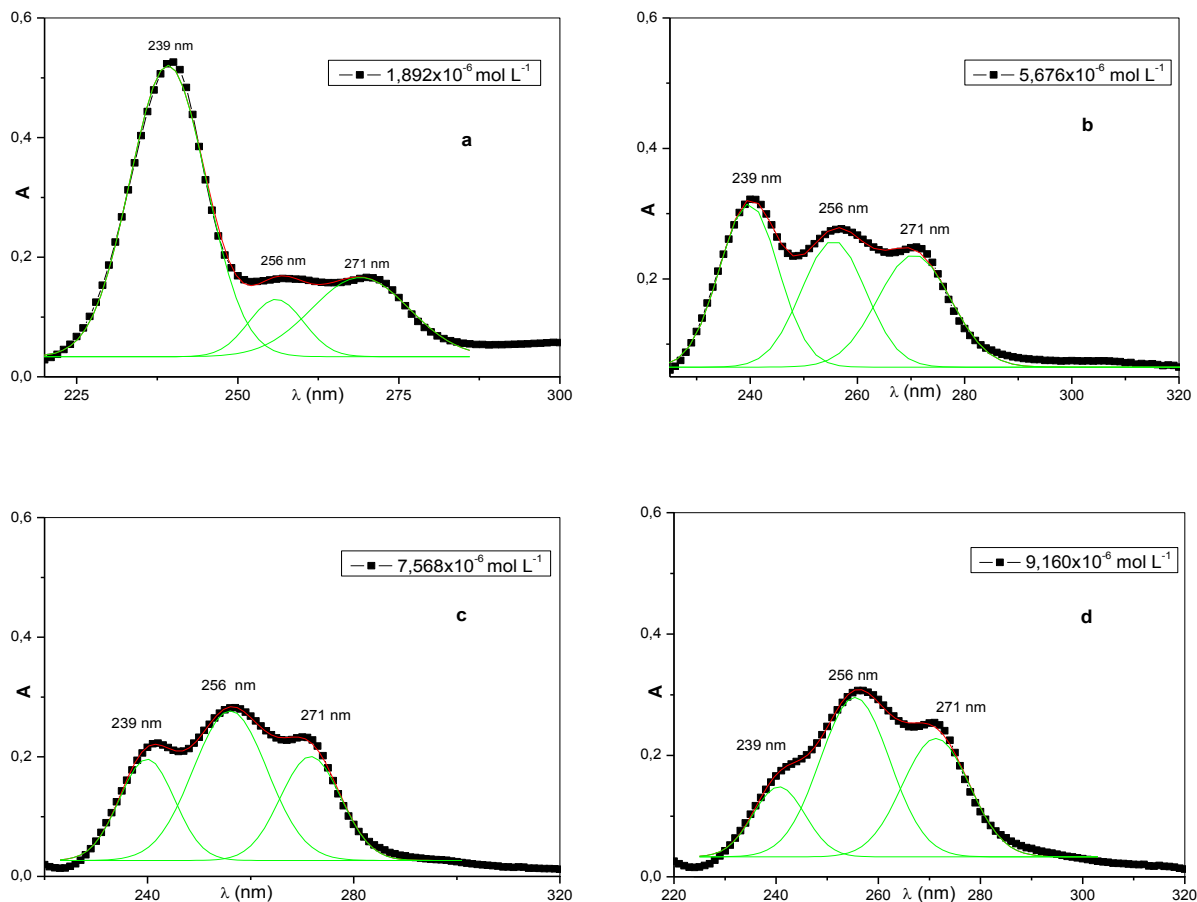
A partir da análise da **Figura 22**, verifica-se que com o aumento da concentração de íons Co(III) ocorre a diminuição da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, referente ao dímero (8-HQ)<sub>2</sub>, concomitantemente ao aparecimento e intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  256 nm, bem como de um ombro em  $\lambda$  271 nm. A absorção em  $\lambda$  256 nm caracteriza a formação de uma nova espécie complexa com a argila do tipo  $\{[\text{Si-O}]_n - [\text{Co(II)-(8-HQ)}_k]^{+2-n-k}\}$  (SIGEL, 1980).

**Figura 22.** Sistema [SWy-1:8-HQ]-Co(II): conjunto de espectros obtido pela adição de microvolumes da solução de Co(II) à suspensão aquosa ( $1,892 \leq C_{\text{Co(II)}} \leq 13,444$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais. T = (25±2) °C, pH 6.



O comportamento observado de surgimento e intensificação de duas bandas de absorção diferentes a partir do aumento da concentração de íons Co(II) fica evidente a partir da desconvolução das curvas originais (Figura 14), apresentada na **Figura 23 a-d**.

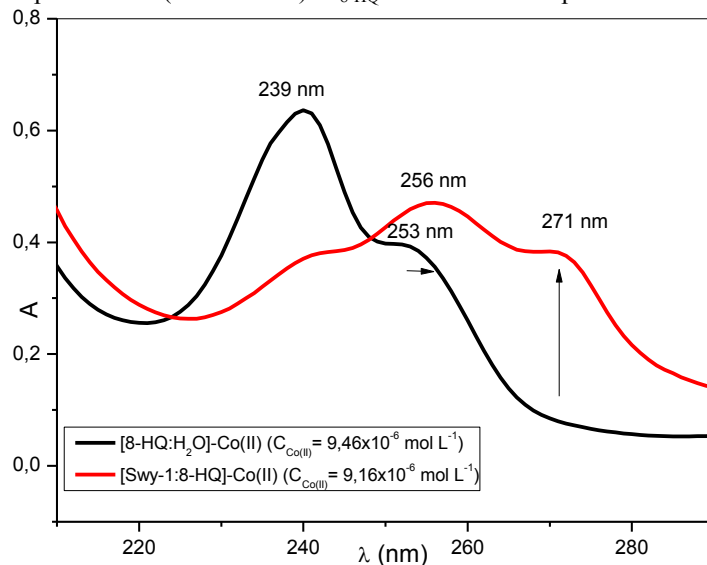
**Figura 23.** Deconvolução das curvas referentes às concentrações de Co(II) de (a: 1,89; b: 5,67; c: 7,56; d: 9,16)  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



O complexo ternário formado apresenta maior estabilidade comparado ao complexo formado em sistema aquoso, [8-HQ:H<sub>2</sub>O], do tipo [Co(8-HQ)<sub>n</sub>]<sup>+2-n</sup>. Uma vez que ocorre um deslocamento batocrômico das bandas de absorção referentes aos complexos formados, variando de  $\lambda$  253 nm para  $\lambda$  256 nm, para o sistema aquoso e em suspensão aquosa, respectivamente, conforme visualizado na **Figura 24**.

Ainda, por intermédio da **Figura 24**, fica evidente a intensidade do ombro de absorção em  $\lambda$  271 nm. Esse ombro de absorção pode ser atribuído à maior contribuição do grupo OH fenólico na complexação (SILVERSTEIN; BASSLER; MORRILL, 1979), efeito proporcionado pela aproximação do ligante e íon entre as lamelas da argila, o que auxilia na maior estabilidade do complexo ternário formado.

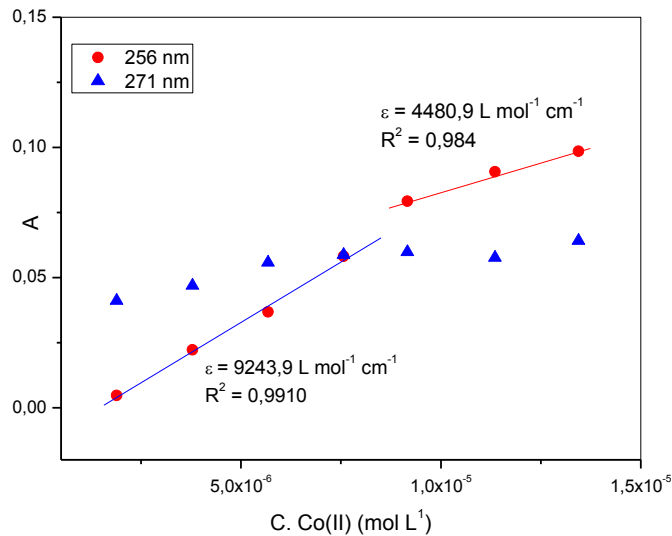
**Figura 24.** Sobreposição dos espectros. Visualização do deslocamento batocrômico (seta horizontal) e efeito hipercrômico (seta vertical).  $C_{8\text{-HQ}}=6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . pH 6.



A **Figura 25** apresenta os coeficientes de absorvidade molar obtidos pela relação  $A \times C_{\text{Co(II)}}$ . Nesta figura, fica evidente a existência de dois grupos distintos na suspensão. O grupo indicado pelo segmento azul correspondente às primeiras adições de Co(II), onde não há definição da banda de absorção em  $\lambda$  256 nm (**Figura 22**). As suspensões com concentrações maiores que  $7,56 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  o  $\epsilon$  encontrado de  $4480,9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  é atribuído a formação de novas espécies.

Por meio do primeiro segmento obtido, pode-se inferir que o sistema [SWy-1:8-HQ] é ligeiramente mais sensível à adição de íons Co(II), na suspensão mais diluída que o sistema [8-HQ:H<sub>2</sub>O], fato que contribui para sugerir o aumento de estabilidade da espécie ternária complexa.

**Figura 25.** Correlação  $A \times C_{Co(II)}$  para  $\lambda$  256 nm e 271 nm, obtida da Figura 22



Por meio de uma análise dos resultados espectrofotométricos do presente íon em relação a interação dos íons Ni(II) e Fe(III) no compósito binário [SWy-1:8-HQ], verifica-se a superior estabilidade do complexo na presença de Fe(III), com absorção máxima em  $\lambda_{\max}$  258 nm, seguido de Ni(II) com  $\lambda_{\max}$  257 nm, sendo possível propor uma ordem de estabilidade para o complexos formados, baseado na absorção máxima: Fe(III) > Ni(II) > Co(II).

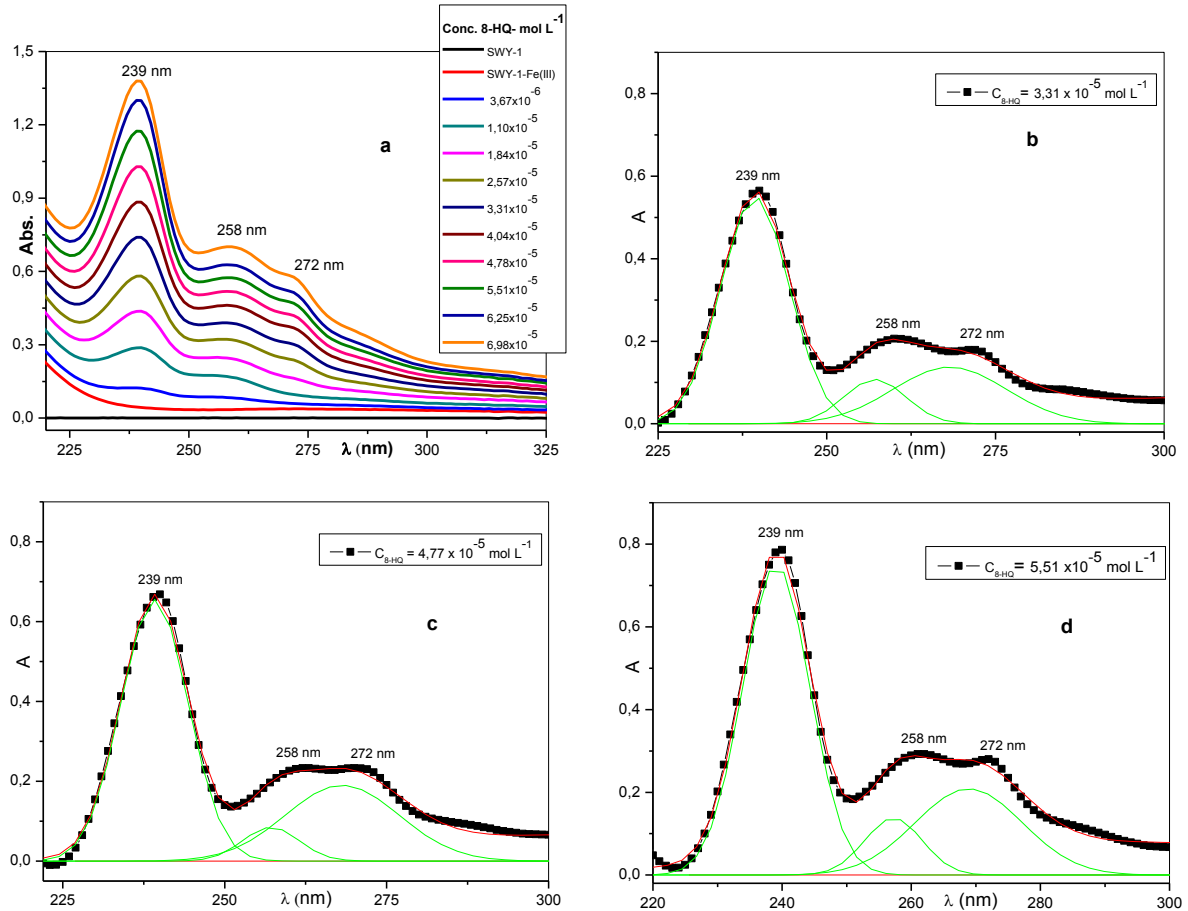
#### IV.2.4 Estudo Uv-Vis do compósito [SWy-1:M<sup>n+</sup>] com adição de 8-HQ

##### IV. 2.4. 1 Sistema [SWy-1:Fe(III)] – 8-HQ

Estão representados na **Figura 26**, os espectros Uv do sistema [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ a partir da adição em concentrações crescentes do complexante orgânico, 8-HQ, ( $0,367 < C_{8-HQ} < 6,981$ )  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> a suspensão aquosa do compósito [SWy-1:Fe(III)], para  $C_{Fe(III)}$   $1,61 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

O perfil dos espectros Uv-Vis, **Figura 26**, demonstra que a medida que a concentração de 8-HQ aumenta, ocorre simultaneamente o aparecimento da banda em  $\lambda = 258$  nm e ombro em  $\lambda = 272$  nm. Após sucessivas adições há a intensificação da banda com absorvância máxima em 239 nm, correspondente a espécie dimérica, indicando a saturação do sistema e consumo (complexação) dos íons metálicos que estão associados ao substrato, argila SWy-1.

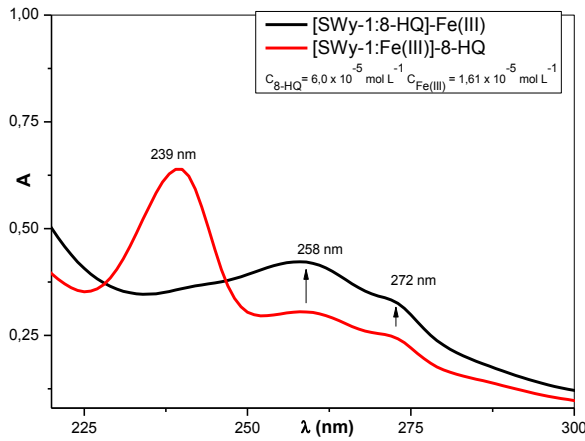
**Figura 26** - Sistema [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ: **a)** conjunto de espectro obtido a partir de adições crescente de 8-HQ ( $0,37 < C_{8-HQ} < 6,98$ )  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. **b, c, d, e)** Desconvoluções referentes às concentrações de 8-HQ de (3,31; 4,77; 5,51)  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Espectros não diferenciais.



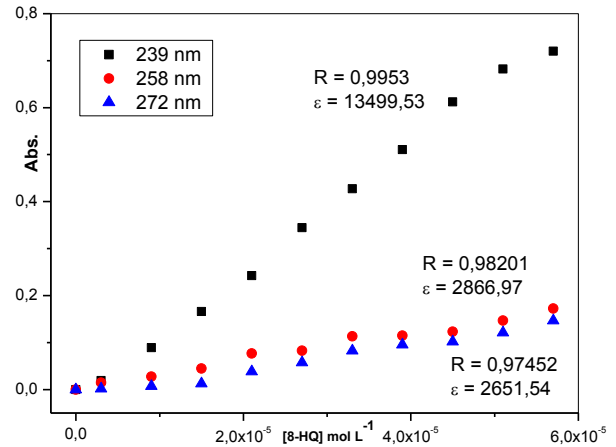
Conforme o observado para o sistema [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ (**Figura 26**) em comparação ao sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) (**Fig. 16**), há a semelhança dos sinais com absorbância máxima em 258 e 272 nm correspondente respectivamente, a formação de uma nova espécie ternária complexa, do tipo argila-Fe(III)-8-HQ, bem como sugere a uma complexação bidentada sítios: básico - N-piridínico - e ácido - OH-fenólico - sinal atribuído ao grupo OH-fenólico (SILVESTEIN, 1979).

A avaliação da **Figura 27**, quando altera-se a ordem de preparo do sistema adicionando primeiro o Fe(III) na suspensão, há a intensificação da banda da espécie dimérica de 8-HQ com o aumento da concentração do ligante, o que sugere maior dificuldade da 8-HQ complexar o íon. Assim é visualizando-se um efeito hiper-crômico para o sistema com adição de íon metálico ao composto binário, sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) (curva preta). É possível sugerir que para o sistema contendo o íon Fe(III) previamente na superfície da argila, em pH 6 há a contribuição de espécies na forma de hidroxocomplexos (BAES, 1976) interagindo no substrato argila, dificultando a interação, conforme mencionado anteriormente.

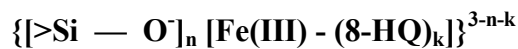
**Figura 27.** Sobreposição espectros normalizados sistemas [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) e [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ, sendo  $C_{8\text{-HQ}} = 6,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $C_{\text{Fe(III)}} = 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  T = (25 ± 2) °C, pH 6



**Figura 28.** Relação Ax $C$  (8-HQ) para  $\lambda$  239, 258 e 272 nm obtidos da Figura 26



A partir da curva  $A \times C_{8\text{-HQ}}$ , representada na **Figura 28**, pode-se atestar a sensibilidade do sistema para a formação do complexo, já que possui significativa absorvidade, com destaque para a banda em 258 nm com maior coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon = 2867 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), corroborando para a ideia discutida de formação do complexo ternário do tipo:

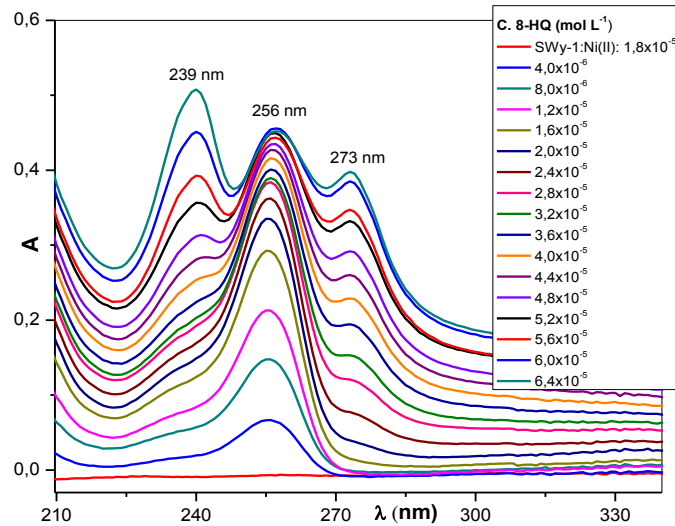


para  $n$  sendo o número de sítios de oxigênio (doadores) e  $k$  o número de íons ligante (SIGEL, 1980).

#### V. 2.4. 2 Sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ

O conjunto de espectros apresentado na **Figura 29** foi obtido pela adição de concentrações crescentes de 8-hidroxiquinolina, no intervalo de  $(4,0 \leq C_{8\text{-HQ}} \leq 68,0) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , à suspensão aquosa do compósito [SWy-1:Ni(II)],  $C_{\text{Ni(II)}} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 29.** Sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ: conjunto de espectros obtido pela adição de 8-HQ, ( $4,0 \leq C_{8\text{-HQ}} \leq 64,00$ )  $\times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, T = (25 ± 2), pH 6

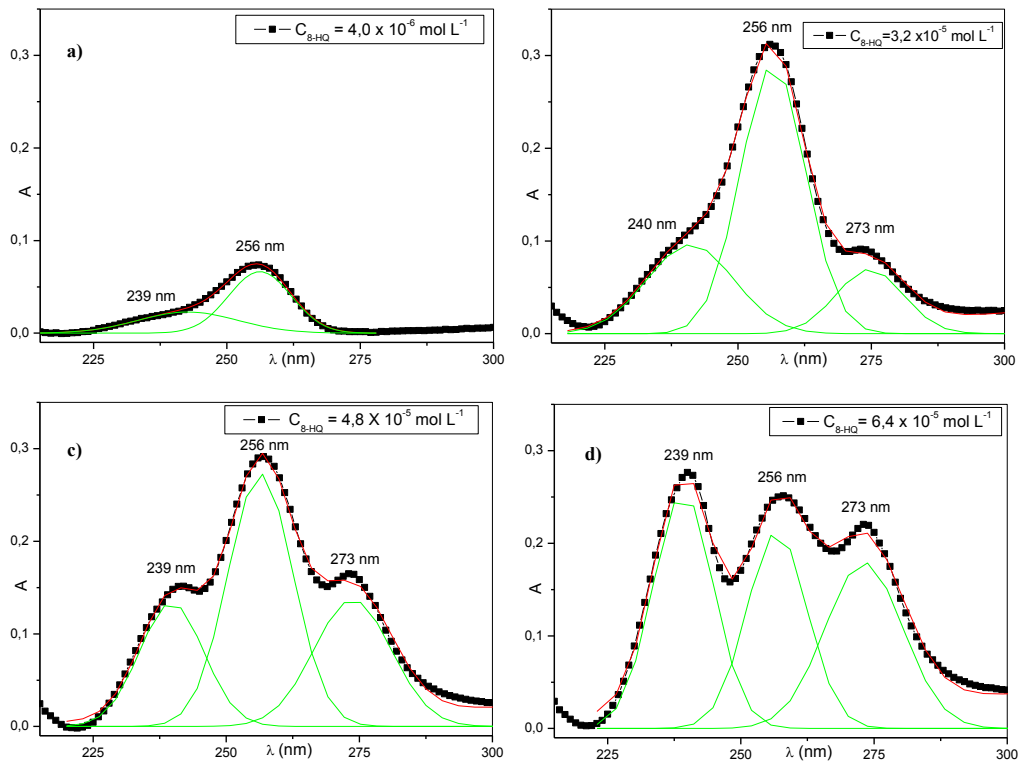


Mediante a avaliação das curvas obtidas, verifica-se que a partir das primeiras adições de moléculas de 8-HQ há o aparecimento e intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  256 nm, atribuída ao complexo e em concentrações de 8-HQ maiores que  $4,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, há discriminação da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, da espécie dimérica de 8-HQ. A partir de concentrações de 8-HQ maiores  $C_{8\text{-HQ}} > 2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> há o aparecimento e intensificação do ombro observado em  $\lambda$  273 nm.

A intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, correspondente a espécie dimérica do complexante orgânico 8-HQ, indica a saturação do sistema, ou seja, a complexação dos íons metálicos inicialmente associados ao substrato, argila.

A desconvolução das curvas apresentadas na **Figura 30 a – d**, evidenciam a evolução das bandas de absorção, anteriormente citadas, a partir da adição gradual de complexante orgânico (8-hidroxiquinolina).

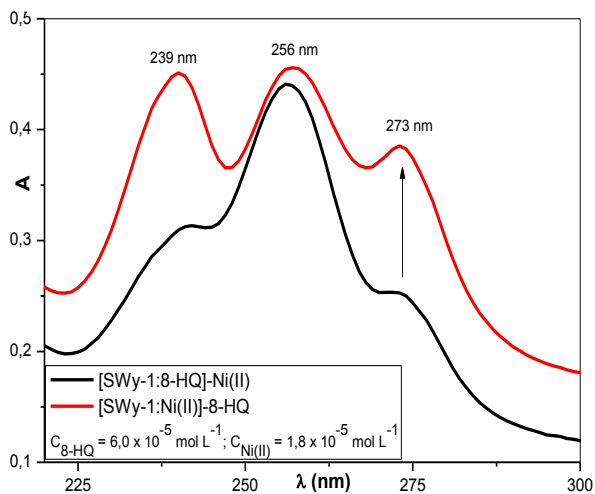
**Figura 30.** Desconvoluções das curvas sistema [SWy-1:Ni(III)]-8-HQ (**Fig. 23**) concentrações de 8-HQ de (0,4; 3,2; 4,8; 6,4)  $\times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



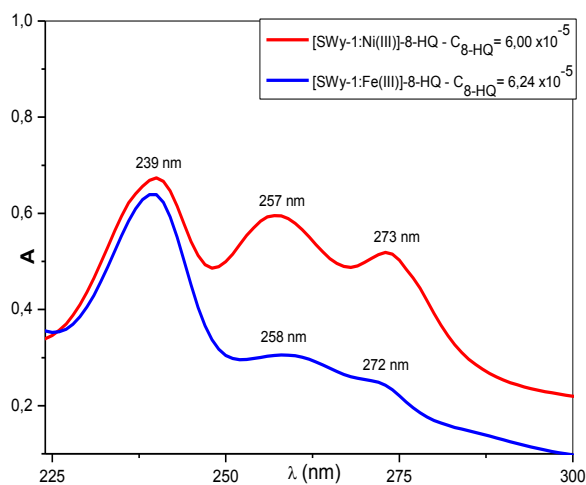
O aparecimento das bandas de absorção em  $\lambda$  256 nm e 273 nm foi visualizado também para o sistema [SWy-1-8-HQ]-Ni(II), corroborando para a ideia de formação de uma nova espécie ternária complexa, do tipo  $\{[\text{Si-O}]_n - [\text{Ni(II)-(8-HQ)}_k]^{+2-n-k}\}$ , assim como a complexação com forte contribuição do grupo OH fenólico, atribuído ao sinal em  $\lambda$  273 nm, como pode ser visualizado na **Figura 31**, como discutidos anteriormente no item IV.2.3.1.

A absorção acentuada das bandas nos  $\lambda$  256 nm e 273 nm, do sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ pode ser visualizada na curva vermelha **Figura 32**, estabelecendo uma análise comparativa com o sistema apresentando de íons Fe(III) no substrato argila. O sistema na presença de íons Ni(II) mostra um efeito hiperacrômico intenso para ambas as bandas indicando a maior interação e estabilidade do íon metálico na estrutura da argila com o complexante orgânico em excesso, em concordância com o estudo em sistema aquoso  $[\text{8-HQ-H}_2\text{O}]\text{-M}^{n+}$ ,  $\text{M}^{n+} = \text{Fe(III)}$  e Ni(II), no qual o complexo  $[\text{Ni(8-HQ)}_n]^{+2-n}$  demonstra-se mais estável que o complexo de  $[\text{Fe(8-HQ)}]^{+3-n}$ , visto o deslocamento batocrômico apresentado.

**Figura 31.** Sobreposição dos espectros, sistemas [SWy-1:8-HQ]-Ni(III) e [SWy-1: Ni(II)] – 8-HQ. Sete preta: contribuição do grupo OH fenólico.



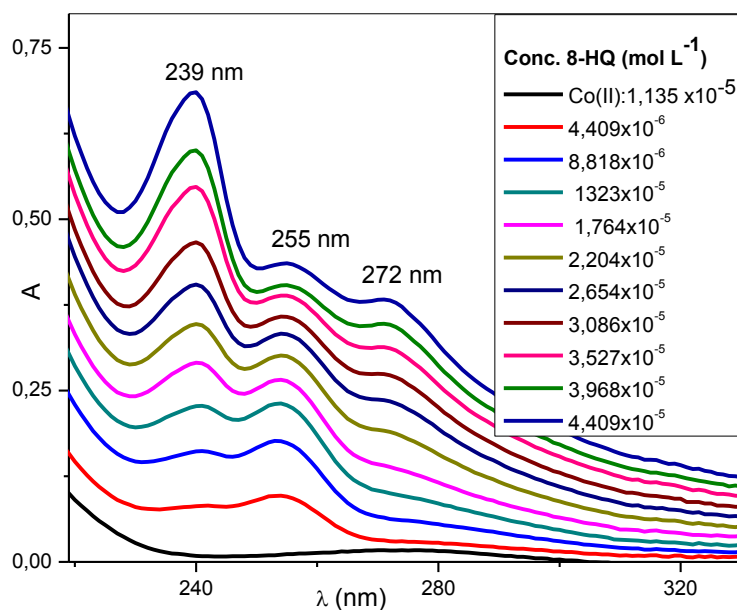
**Figura 32.** Sobreposição dos espectros normalizados, sistemas [SWy-1:  $M^{n+}$ ]-8-HQ;  $M^{n+}$  = Fe(III) e Ni(II)  $C_{Ni(II)} = 1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $C_{Fe(III)} = 1,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$



### V. 2.4. 3 Sistema [SWy-1:Co(II)]-8-HQ

O conjunto de espectros eletrônico representado na **Figura 33** foi obtido pela adição de volumes crescentes de 8-hidroquinolina, no intervalo de concentração de  $(4,409 \leq C_{8-HQ} \leq 44,09) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , à suspensão aquosa do composto [SWy-1:Co(II)],  $C_{Co(II)} = 1,135 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

**Figura 33.** Sistema [SWy-1:Co(II)]-8-HQ: conjunto de espectros obtido pela adição de microvolumes da solução da solução de 8-HQ,  $(4,409 \leq C_{8-HQ} \leq 44,09) \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .  $C_{Co(II)} = 1,135 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $T = (25 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$ .



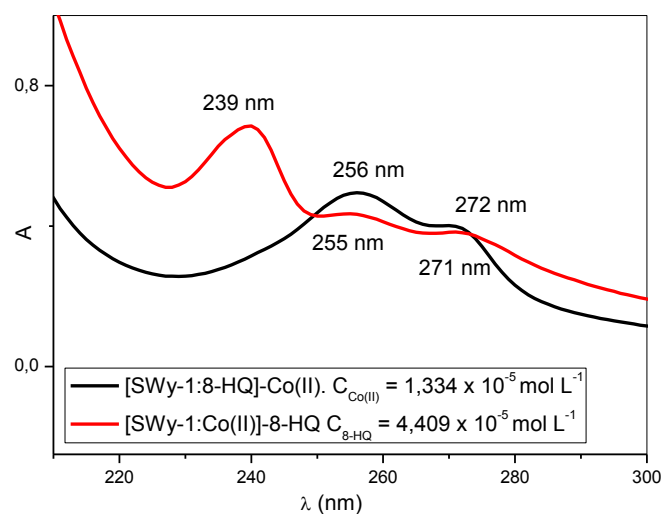
Analisando os espectros obtidos, verifica-se que já partir das primeiras adições de 8-HQ há o aparecimento e intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  255 nm, enquanto que em concentrações mais elevadas a banda de absorção em  $\lambda$  239 nm torna-se mais intensificada. O ombro observado em  $\lambda$  272 nm surge e se intensifica a partir da quinta adição de complexante orgânico,  $C_{8\text{-HQ}} > 2,204 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

A intensificação da banda de absorção em  $\lambda$  239 nm, correspondente a espécie dimérica do complexante orgânico, 8-HQ e sugere a saturação do sistema, ou seja, o consumo (complexação) dos íons metálicos inicialmente associados ao substrato, argila (**Figura 33**).

O aparecimento das bandas de absorção próximos a  $\lambda$  255 nm e 272 nm foi visualizado também para o sistema [SWy-1:8-HQ]-Co(II), confirmando a proposta de formação de uma nova espécie ternária complexa, do tipo  $\{[\text{Si-O}]_n - [\text{Co(II)}-(8\text{-HQ})_k]^{+2-n-k}\}$ , assim como a complexação com forte contribuição do grupo OH fenólico, atribuído ao sinal em  $\lambda$  272 nm, como discutido anteriormente no item **V.2.3.3**.

A sobreposição dos espectros obtidos para o sistemas [SWy-1:8-HQ]-Co(II) e [SWy-1: Co(II)]-8-HQ está apresentada na **Figura 34**. Por meio da avaliação da figura, fica evidente a melhor definição dos sinais atribuídos ao complexo ternário e à contribuição do grupo OH fenólico, respetivamente em  $\lambda_{\text{max}}$  256 nm e 272 nm, apresentado na curva preta obtida para o sistema [SWy-1:8-HQ]-Co(II).

**Figura 34.** Sobreposição dos espectros, sistemas [SWy-1:8-HQ]-Co(II) e [SWy-1:Co(II)]-8-HQ.



### IV.3 Caracterização dos sistemas em estado sólido

#### IV.3.1 Estudo microestrutural - Difratometria de raio X (DRX)

##### IV.3.1.1 Caracterização argila pura e compósitos

Os difratogramas obtidos para argila pura, SWy-1, e seus compósitos [SWy-1:8-HQ], [SWy-1:8-HQ]-Fe(III), [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), [SWy-1:8-HQ]-Co(II), [SWy-1: Fe(III)]- 8-HQ [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ e [SWy-1:Co(II)]-8-HQ estão representados nas Figuras 35 à 42, respectivamente.

Figura 35- Difrátograma da argila pura, SWy-1.

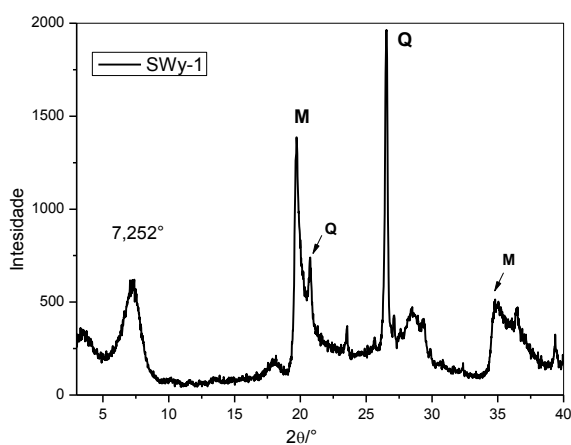


Figura 36- Difrátograma do compósito [SWy-1:8-HQ].

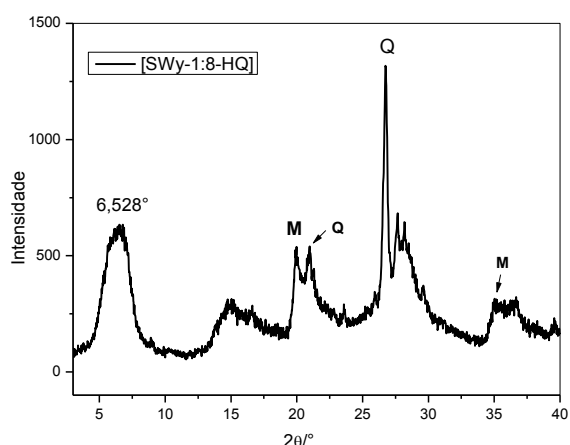


Figura 37 Difrátograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Fe(III)

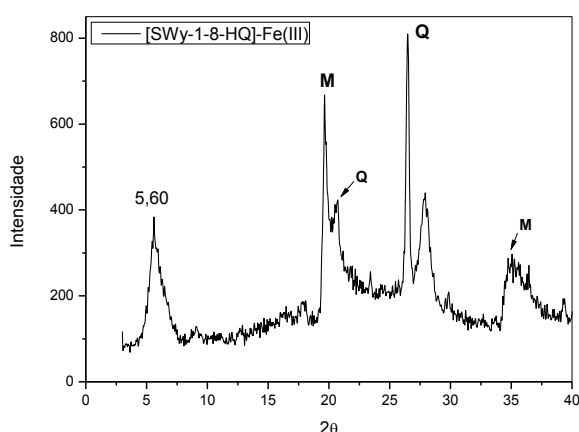
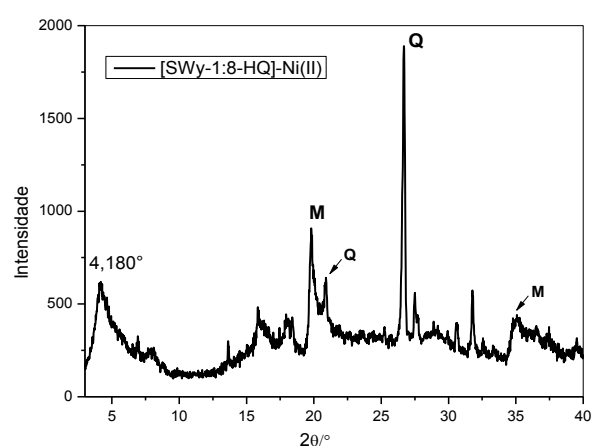
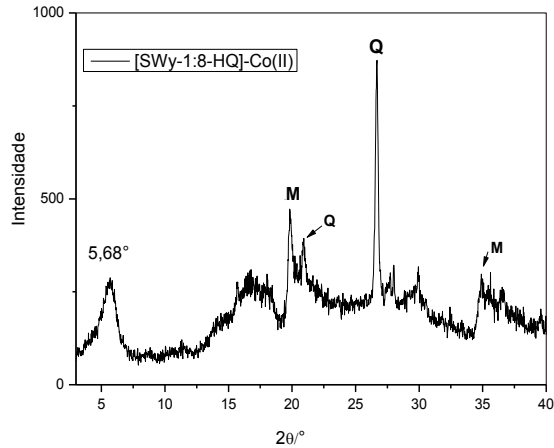


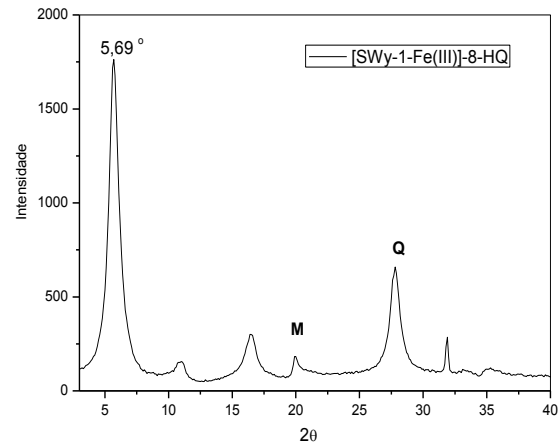
Figura 38- Difrátograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Ni(II)



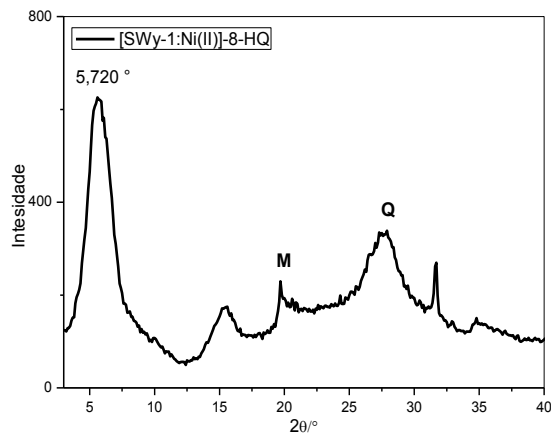
**Figura 39.** Difratoograma do compósito [SWy-1:8-HQ]-Co(II).



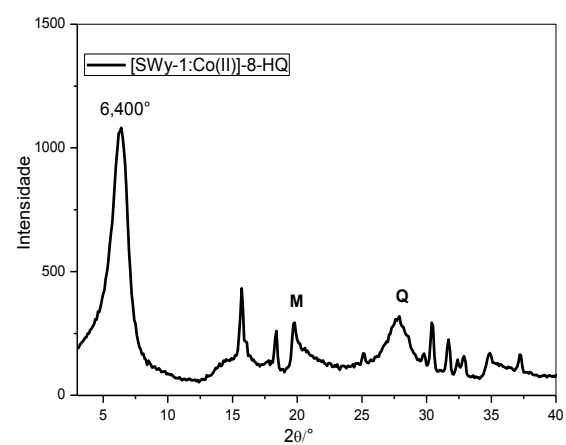
**Figura 40.** Difratoograma do compósito [SWy-1:Fe(III)]-8-HQ.



**Figura 41-** Difratoograma do compósito [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ



**Figura 42-** Difratoograma do compósito [SWy-1:Co(II)]-8-HQ



Mediante uma avaliação dos difratogramas da argila pura e compósitos: [SWy-1:8-HQ], [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, **Figuras 35 a 42**, verifica-se a presença de reflexões agudas,  $2\theta = 19,8^\circ$ ,  $26,7^\circ$  (bandas indexados como **M** e **Q**) referentes respectivamente a montmorilonita (ELOUSSAIEF, JARRAYA e MOURAD, 2009 e ALVAREZ-PUEBLA et al, 2004) e a impureza quartzo - SiO<sub>2</sub> - (CHARY et al., 2007 e DENG et al., 2011).

Nas **Figuras 35 a 39** são observadas ainda reflexões em  $2\theta = 21^\circ$  e  $35^\circ$  referente respectivamente a quartzo (Q) e montmorilonita (M), que estão mal definidas e ausentes nos compósitos com adição de 8-HQ posterior ao íon, [SWy-1:M<sup>n+</sup>]-8-HQ, **Figuras 40 a 42**.

Tal fato também ocorre com as reflexões em  $2\theta = 19,8^\circ$ ,  $26,7^\circ$  que apresentam-se pouco discriminadas e com base alargada nos difratogramas dos compósitos, [SWy-1:M<sup>n+</sup>]-8-HQ, apresentados nas **Figuras 40 a 42**, o que sugere uma argila de caráter organofílica, com as moléculas orgânicas recobrando a superfície do compósito.

Bandas em  $2\theta = 21^\circ$ ,  $26,7^\circ$ ,  $50,3^\circ$  e  $60^\circ$  referente a reflexão das impurezas quartzo (Q) e bandas  $2\theta < 10^\circ$  (reflexão  $d_{001}$ ),  $19,8^\circ$  e  $32,2^\circ$  referente a montmorilonita (M) são característicos em difratogramas desta espécie de argila conforme reportou estudo anterior (DAR et al, 2013).

Os valores de espaçamento basal foram obtidos na difração de raios-X para reflexão  $d_{001}$ , mediante a Lei de Bragg ( $\lambda = 2d \sin \theta$ ), para argila pura, SWy-1, e seus compósitos [SWy-1:8-HQ], [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup> e [SWy-1-M<sup>n+</sup>]-8-HQ, sendo M<sup>n+</sup> = Fe(III), Ni(II) e Co(II) estão dispostos na **Tabela 2**.

**Tabela 2:** Valores de distância interlamelar ( $d_{001}$  / Å) determinada para a argila pura e seus compósitos

Composto	$2\theta$ (°)	$d_{001}$ (Å)	$\Delta d_1$ (Å)	$\Delta d_2$ (Å)
SWy-1	7,25	12,17	-	-
SWy-1-8HQ <sub>1</sub> †	5,31	16,64	4,15	-
[SWy-1:8-HQ]	6,53	13,45	1,28	-
[SWy-1:8HQ]-Fe(III)	5,60	15,53	3,01	1,73
[SWy-1:8-HQ]-Ni(II)	4,18	21,14	8,97	7,69
[SWy-1:8-HQ]-Co(II)	5,68	15,55	3,38	2,10
[SWy-1:Fe(III)]-8-HQ	5,69	15,49	3,36	2,08
[SWy-1:Ni(II)]-8-HQ	5,72	15,22	3,05	1,77
[SWy-1:Co(II)]-8-HQ	6,40	13,81	1,64	0,36

† - Dados retirados da referência (PASTRE et al., 2004)

$\Delta d_1$  = diferença do espaço interlamelar comparado à argila pura (SWy-1).

$\Delta d_2$  = diferença do espaço interlamelar comparado ao compósito [SWy-1:8-HQ];

A partir da análise dos resultados apresentados **Tabela 2**, fica evidente o aumento do espaçamento basal da argila após interações com o complexante orgânico, [SWy-1:8-HQ], e íons metálicos, [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, indicando assim a intercalação dos mesmos na argila independente da ordem de adição dos reagentes, corroborando a proposta de formação de complexos ternários, que vem sendo construída desde os ensaios espectrofotométricos.

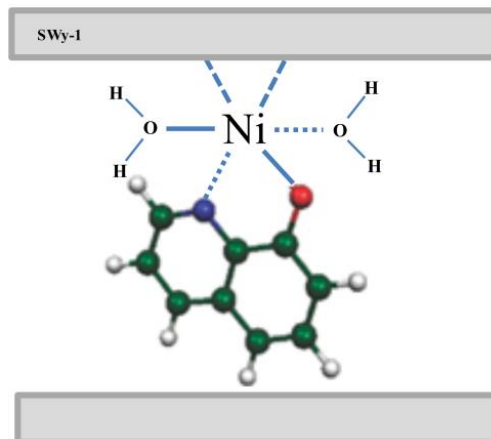
Comparando os resultados obtidos para os compósitos na presença de Fe(III), Ni(II) e Co(II), observa-se maior espaçamento interlamelar para o compósito, [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), obtendo distância  $d_{001}$  de 21,14 Å. Esse comportamento pode ser

inicialmente explicado pela maneira de intercalação da espécie complexa  $[\text{Ni(II)-8-HQ}]^{2+}$ , sugerida de acordo com o **Modelo 3**, com base na dimensão da molécula de 8-hidroxiquinolina (BENTOUAMI e QUALI, 2005) e a presença de águas de hidratação ligadas ao íon Ni(II), conforme observado no estudo térmico deste compósito, com etapa de perda de massa em 128 °C, que será discutido a frente no item **IV. 3. 2. 3**.

Este resultado obtido sugere que a espécie  $[\text{Ni(II)-8-HQ}]^{2+}$  intercalada entre as lamelas da argila apresenta tamanho superior ao observado nos demais sistemas, inclusive no estudo do compósito argila-8-HQ adsorvida, com 8-HQ em excesso, o qual exibe espaçamento basal de 16,64 Å (PASTRE et al., 2004), conforme pode ser visualizado na **Tabela 2**.

Estabelecendo uma análise dos resultados de raios X obtidos para as diferentes ordens de preparo dos compósitos na presença de íons  $M^{n+}$  estudados, observa-se que invariavelmente os compósitos preparados primeiramente com adição de íons metálicos e posteriormente de 8-HQ, exibem menor espaçamento interlamelar, quando comparado aos compósitos com ordem inversa de preparo, com destaque para sistemas contendo Ni(II).

**Modelo 3:** Modelo complexo ternário argila-8-HQ-Ni(II)

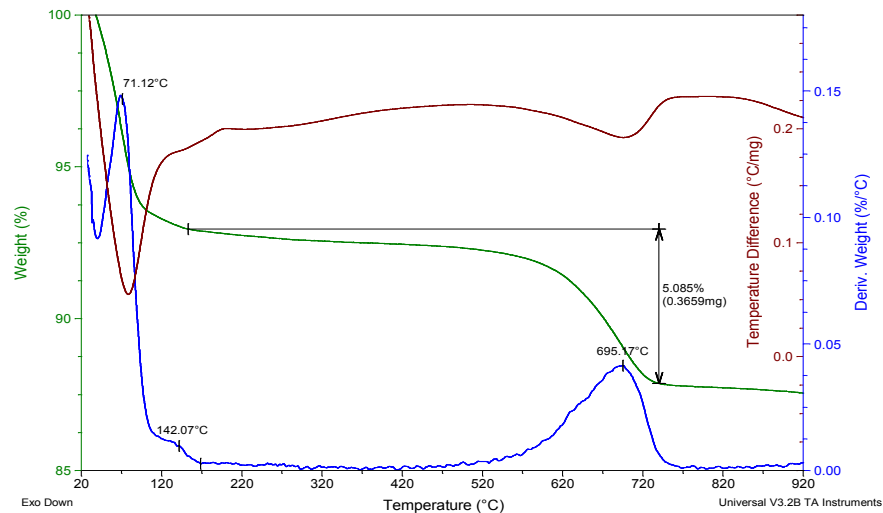


## IV.3.2 Estudo térmico

### IV. 3.2.1 Caracterização SWy-1 – pura

A **Figura 43** representa o estudo térmico da argila, montmorilonita SWy-1 natural, em atmosferas de ar sintético e de nitrogênio respectivamente.

**Figura 43 .** Curvas TG/DTG - DTA, argila tratada, SWy-1,  $\beta$  20<sup>o</sup>C min<sup>-1</sup>; fluxo de nitrogênio 50 mL min<sup>-1</sup>



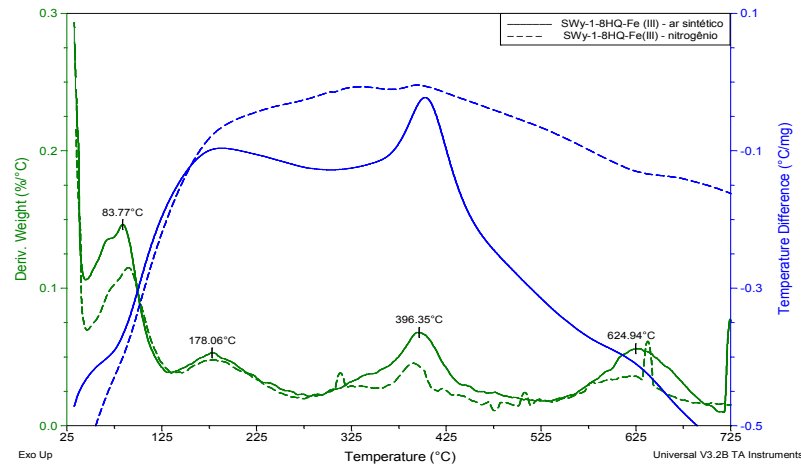
A análise do comportamento térmico da argila tratada, SWy-1, **Figura 43**, representa o processo de perda de massa ocorrendo em três etapas, curva TG, confirmadas pela DTG, processos endotérmico, curva DTA, sendo: **1-** eliminação de água de hidratação superficial (71 °C); **2-** saída de água de lamelas mais internas, mais fortemente ligadas (142 °C); **3-** processo desidroxilação, colapso do sistema (695 °C), com eliminação de moléculas de H<sub>2</sub>O.

O terceiro processo de perda de massa, curva TG, atribuído a processo de desidroxilação, de hidroxilas presentes na estrutura da argila (OLEWNIK, 2010) e de acordo com estudos anteriores (FROST, 1996), resulta da interação grupos hidroxilas, para formar uma molécula de água. Tal processo representa perda de massa de aproximadamente 5,1 %, conforme representado na **Figura 43**, o que está de acordo com porcentagem teórica (5%), em atmosfera inerte, nitrogênio. A partir destes resultados, caracterizou-se o material base, argila montmorilonita, SWy-1.

#### IV. 3. 2. 2 Sistema [SWy-1:8-HQ]-Fe(III)

O estudo do comportamento térmico do compósito ternário, [SWy-1:8-HQ] – Fe(III), está representado na **Figura 44**, empregando atmosferas oxidante (ar sintético) e inerte (nitrogênio).

**Figura 44.** Curvas TG/DTA – DTG, compósito sólido [SWy-1-8-HQ]-Fe(III), Curva DTA (---) nitrogênio e (—) ar sintético;  $\beta$  20<sup>o</sup>C min<sup>-1</sup>; fluxo 50 mL min<sup>-1</sup>; m= 7 mg



Uma avaliação destas curvas permite sugerir que o processo de perda de massa para o compósito ([SWy-1-8HQ]-Fe(III)) ocorrendo em quatro etapas (curva TG não apresentada), confirmadas pelas curvas DTG, sendo: **1-** eliminação do solvente (83 °C) – endotérmico; **2-** sublimação da espécie dimérica (8-HQ)<sub>2</sub> adsorvida (178 °C) – endotérmico; **3-** decomposição da espécie complexa ternária (396 °C) – pico exotérmico agudo e ausência do referido pico em atmosfera inerte; **4-** decomposição térmica da 8-HQ fortemente adsorvida a superfície e no espaço interlamelar da argila, simultâneo ao colapso do sistema estruturado (625 °C), apresentando uma exotérmica larga com índice de máximo em 620 °C.

A partir da análise da curva tracejada, **Figura 44**, que representa estudo térmico do compósito em atmosfera inerte, verifica-se, a ausência do pico exotérmico agudo com máximo em 400 °C visualizado na presença de agente oxidante (curva contínua), e o aparecimento, em seu lugar, de uma exoterma larga no intervalo de 300 a 450 °C, com máximos em 334 e 394 °C o que se infere corresponder a processo de eliminação do ligante (destilação) (PEREIRA, 2005).

A formação do complexo ternário, de maior estabilidade, fica elucidada pela ausência do pico em 396°C, **Figura 44** curva DTG-DTA, quando comparado ao estudo térmico do compósito argila-8-HQ (PASTRE et al., 2004) o qual apresenta o pico de decomposição térmica de 8-HQ ao redor de 300 °C, na ausência do íon metálico. Dessa forma os resultados indicaram que houve a necessidade de um incremento de energia, correspondente a 96 °C, provocado pela formação do complexo ternário, determinando o aumento da estabilidade térmica.

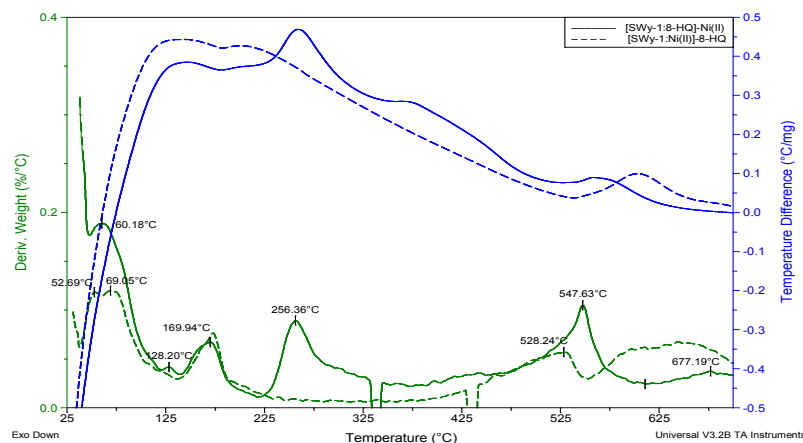
O referido pico de decomposição da espécie ternária – etapa 396 °C, representado na **Figura 44**, permite sugerir por meio da análise da curva DTA, um processo exotérmico, onde os compostos estão expostos a ação do oxigênio (oxidante), favorecendo em primeiro momento a oxidação do ligante, com possibilidade de formação de espécie N-óxido (JUIZ et al., 1997) com a simultânea redução dos íons Fe(III) a espécie Fe(II), com possibilidade de reoxidação pela ação do O<sub>2</sub> do ar. Processo não observado para a correspondente etapa em atmosfera inerte – N<sub>2</sub>.

#### IV. 3. 2. 3 Sistemas [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) e [SWy-1:Ni(II)]- 8-HQ

A **Figura 45** apresenta o comportamento térmico dos compósitos ternários [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) e [SWy-1: Ni(II)]-8-HQ, em atmosfera oxidante.

A avaliação destes resultados, sugerem processo de perda de massa ocorrendo em cinco e seis etapas, respectivamente para compósito [SWy-1: Ni(II)]-8-HQ e [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), apresentando em comum as seguintes: **1-** eliminação do solvente – endotérmico 65 °C; **2-** sublimação do dímero (8-HQ)<sub>2</sub> adsorvido, processo endotérmico - 170° C; **3-** carbonização do material remanescente intercalado na argila, intervalo 510 a 580 °C; **4-** desidroxilação da argila ao redor de 650 °C.

**Figura 45.** Curvas DTG/DTA, compósito (—) [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) e (---) [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ;  $\beta = 20^\circ\text{C min}^{-1}$ ; fluxo 50 mL min<sup>-1</sup>



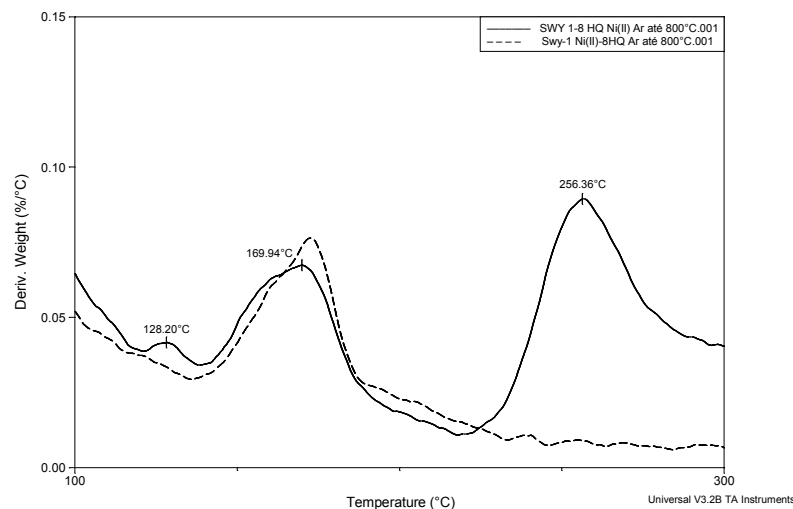
No que diz respeito ao comportamento térmico do compósito [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) é visualizado uma única etapa de decomposição da espécie ternária complexa, 256 °C, curva DTG, associado a processo exotérmico agudo, curva DTA, **Figura 45** (—). Esse processo de decomposição oxidativa observado para os compósitos [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup> está associado a saída do ligante na forma da espécie N-óxido (JUIZ et al., 1997).

A partir da análise das curvas contidas na **Figura 45**, verificou-se que os sistemas na presença de Ni(II), independente da ordem de preparo, exibem um evento com máximo ao redor de 170° C, atribuído a sublimação do dímero (8-HQ)<sub>2</sub> adsorvido, processo endotérmico. No entanto foi possível visualizar uma diferença nos eventos de decomposição térmica da espécie ternária. No sistema [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), observou-se uma etapa de perda de massa em 256° C, ausente no composto [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ.

Por outro lado, o sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ apresenta dois eventos no intervalo de 200 a 750 °C, nos quais observa-se a decomposição das moléculas de 8-HQ intercaladas (produzindo H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) (PASTRE, 2004; KUZNIAROWA, 2002) e a desidroxilação, em um processo consecutivo, com picos em 528 °C, 609 °C e 650 °C (curva DTA – exoterma larga com início de picos em 603 °C e 700 °C).

O sistema [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ, **Figura 45** (---), apresenta um evento com pico em 527 °C, atribuído a decomposição das moléculas de 8-HQ intercaladas, com produção de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (PASTRE et al., 2004), e ainda, apresenta o evento de desidroxilação em 643 °C. Entretanto, tal sistema não apresenta a etapa de perda de massa visualizado em 256 °C para o sistema [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), como pode ser visto na **Figura 46**.

**Figura 46.** Sobreposição das curvas DTG dos compostos [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) (curva contínua) e [SWy-1: Ni(II)]-8-HQ (curva tracejada).



Esses resultados corroboram as análises de DRX, uma vez que o sistema [SWy-1:8-HQ]-Ni(II) apresenta o maior espaçamento interlamelar, podendo sugerir a facilitação da condução de calor para a região interlamelar da argila, provocando a eliminação da espécie complexa antecipadamente (curva DTG, 256 °C – **Figura 46**), visualizada em um

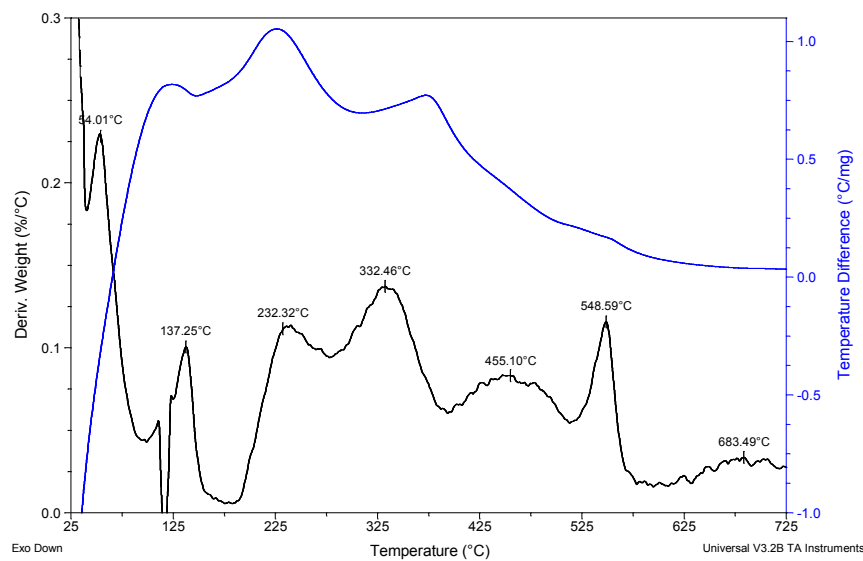
processo exotérmico agudo (curva DTA contínua), não observado na curva tracejada do compósito [SWy-1:Ni(II)]-8-HQ (**Figura 45**).

A etapa de perda de massa em 128 °C (curva DTG) para o compósito [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), atribuída a eliminação de águas coordenadas ao íon metálico, está em consonância com o resultado de DRX, e conseqüentemente, com a proposição anterior, apresentado no **Modelo 3**.

#### IV. 3. 2. 4 Sistemas [SWy-1:8-HQ]-Co(II)

A **Figura 47** apresenta o comportamento térmico do compósito ternário [SWy-1:8-HQ]-Co(II).

**Figura 47.** Curvas DTG/DTA para compósito [SWy-1:8-HQ]-Co(II);  $\beta$  20°C min<sup>-1</sup>; fluxo de ar sintético, 50 mL min<sup>-1</sup>.



O estudo térmico do compósito [SWy-1:8-HQ]-Co(II), **Figura 47**, revela um processo de perda de massa ocorrendo em sete etapas (curvas DTG), sendo: **1-** eliminação do solvente em 54 °C; **2-** remoção da água de coordenação dos complexos presentes na região interlamelar da argila em 137 °C, processo endotérmico; **3-** decomposição da espécie complexa, ocorrendo em duas etapas, sendo a primeira em 232 °C (processo exotérmico – curva DTA) e a segunda em 332 °C; **4-** carbonização do material remanescente intercalado na argila em duas etapas, 455 °C e 548 °C; **5-** desidroxilação da argila (683 °C).

O processo de decomposição da espécie complexa em duas etapas, 232 °C e 332 °C, sugere a eliminação de espécies de conformação e estabilidade térmica distintas, uma vez que o DRX apresenta a reflexão de espaçamento basal ( $d_{001}$ ) larga, com máximo em  $2\theta = 5,60^\circ$ , indicando a heterogeneidade de espaçamento interlamelar. Esse processo de decomposição oxidativa observado para os compósitos [SWy-1:8-HQ]-Co(II) está associado a saída do ligante na forma da espécie N-óxido (JUIZ et al., 1997).

Os dois picos de perda de massa em 455 °C e 548 °C exibem caráter exotérmico (DTA) e sugerem a oxidação dos resíduos das moléculas de 8-HQ, produzindo H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> (PASTRE et al., 2004).

A avaliação dos resultados do estudo térmico obtidos para os compósitos, [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, M<sup>n+</sup>= Fe(III), Ni(II) e Co(II), permite estabelecer a seguinte ordem de estabilidade térmica: Fe(III) > Ni(II) > Co(II), o que dá veracidade ao estabelecido previamente no estudo espectrofotométrico em sistema aquoso.

### IV.3.3 Microfotografia de superfície

A **Figura 48** apresenta microfotografias da superfície da argila e seus compósitos, obtidas pelo microscópio digital (*Microscope Dino Lite Plus 2.0*) com aumento de 200X.

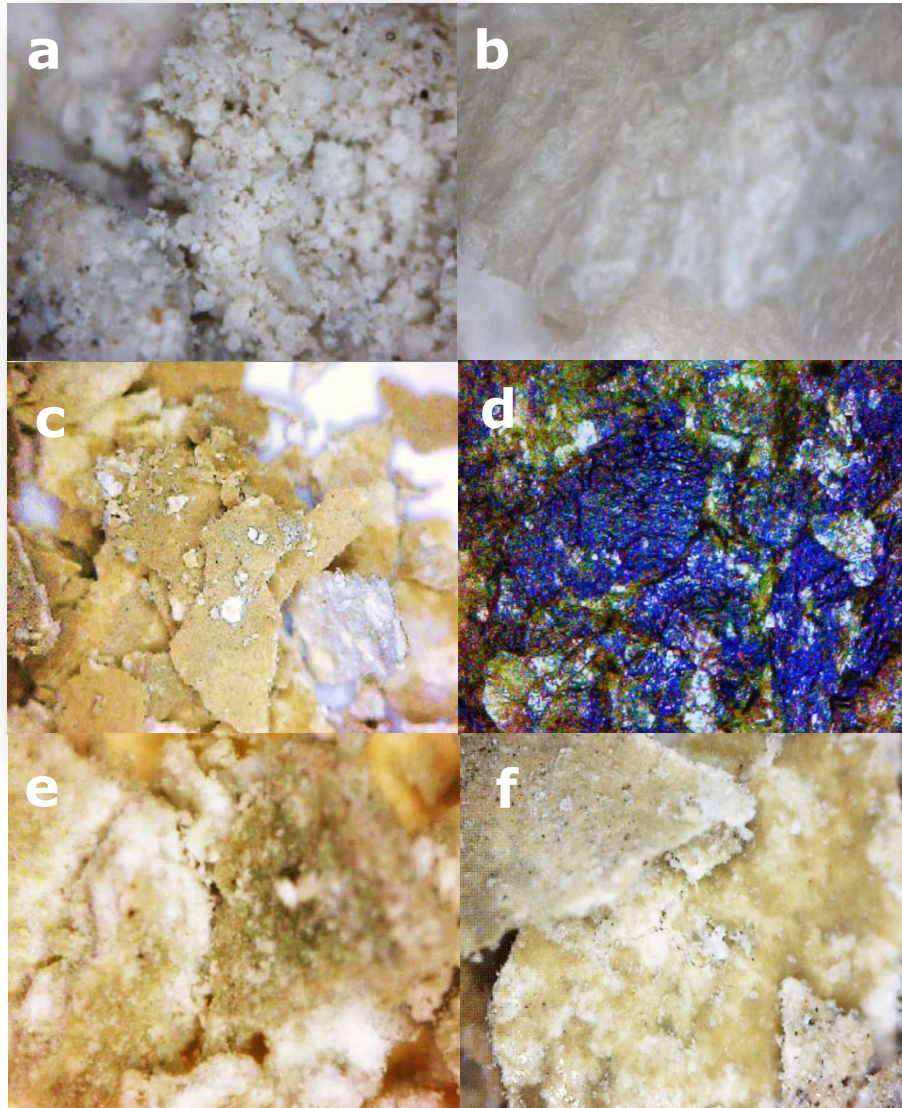
A avaliação desta figura permite a visualização das diferenças de textura, coloração, bem como de granulometria de cada compósito. A **Figura 48 a)** representa a argila pura, a qual se visualiza o aspecto de pequenas partículas (baixa granulometria), pó fino, de coloração clara, característico das argilas montmorilonita. A argila tratada, **Figura 48 b)**, visualiza material em forma de filmes, de coloração homogênea, características distintas da argila pura.

O compósito binário [SWy-1:8-HQ], **Figura 48 c)**, apresenta diferente textura e organização de partículas, aparece sob forma folear sobreposta, coloração amarela esverdeada, o que pode elucidar a imobilização da 8-hidroxiquinolina na argila SWy-1, apresentando coloração observada em estudo anteriores (KHAORAPAPONG; OGAWA, 2011).

Já o compósito [SWy-1:8-HQ]-Fe(III), **Figura 48 d)**, possui um adensamento e aglutinação de partículas de coloração mista, variando tons verde e azuis com predominância do segundo, fato que corrobora para observação da banda na região do visível ( $\lambda$  585 nm), no estudo em suspensão aquosa. Dessa maneira estas características de superfície observadas nos compósitos corroboram para ideia de formação da espécie ternária complexa, conforme vem sendo proposto.

O composto na presença de íons Ni(II) e Co(II), imagens apresentadas na **Figura 48 e-f)**, verifica-se diferença na distribuição e organização das partículas em relação a argila pura e composto, apresentando sob forma de aglomerados grandes, de coloração verde acinzentada.

**Figura 48** - Microfotografia compostos sólidos; **a)** SWy-1-bruta; **b)** SWy-1-tratada **c)** [SWY-1-8-HQ]; **d)** [SWY-1-8-HQ]-Fe(III); **e)** [SWY-1-8-HQ]-Ni(II); **f)** [SWY-1-8-HQ]-Co(II) aumento 200 X (*Dino Lite Plus*)



#### IV.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na **Figura 49 (a -j)** estão apresentadas as micrografias da argila pura e seus compostos, [SWy-1:8-HQ], [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, sendo M<sup>n+</sup>= Fe(III), Ni(II) e Co(II), em aumentos de 1000 e 3000 vezes.

Uma avaliação prévia das imagens, permite a visualização de diferenças na superfície dos materiais, com distinção de organização, tamanho e morfologia das partículas, além de esfoliamento, fatores ligados a formação compósito.

As **Figuras 49 a) e b)** apresentam, respectivamente, aumentos de 1000 e 3000 X para argila pura SWy-1, pela qual pode-se observar o aspecto denso e homogêneo, organizado em placas de superfície lisas (LEE e KIM, 2002), distinto do observado para o compósito [SWy-1:8-HQ] (**Figura 49 c e d**) que apresenta uma deposição de placas, conforme fica evidente na ampliação da região delimitada pelo retângulo vermelho apresentada na **Figura 49 d)** indicado pela seta vermelha.

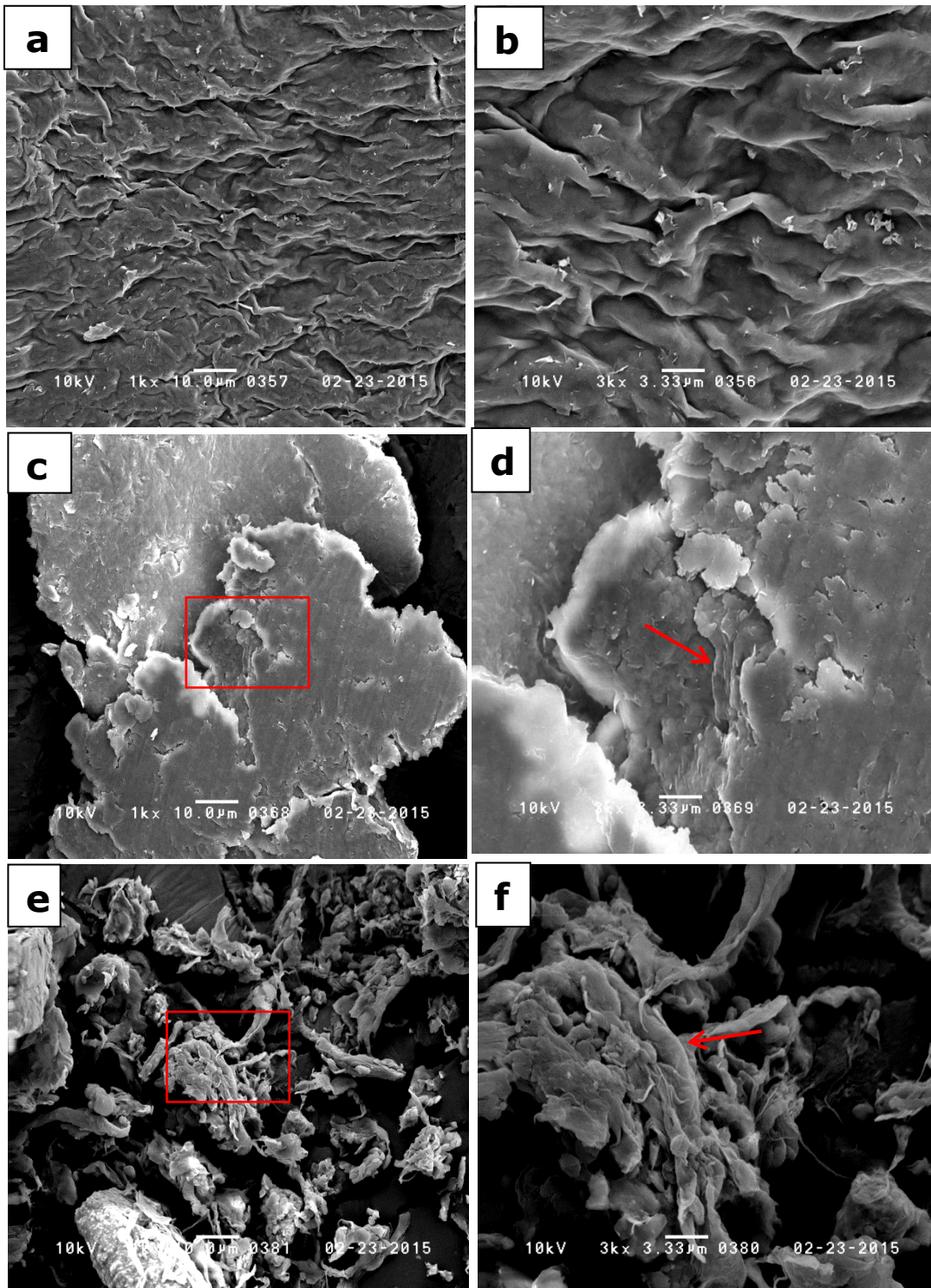
A formação do compósito ternário com a participação da argila, conforme a ideia que vem sendo construída por meio dos resultados anteriores é elucidada pelos resultados de MEV, uma vez que a análise das micrografias, **Figura 49 e-j**, correspondente aos compósitos [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, M<sup>n+</sup>=Fe(III), Ni(II) e Co(II) apresentam-se morfologicamente com total distinção do compósito binário e argila pura, apresentando esfoliação o que é esperado pela intercalação (BLOCK et al, 2015 apud KELLER et al., 1986)

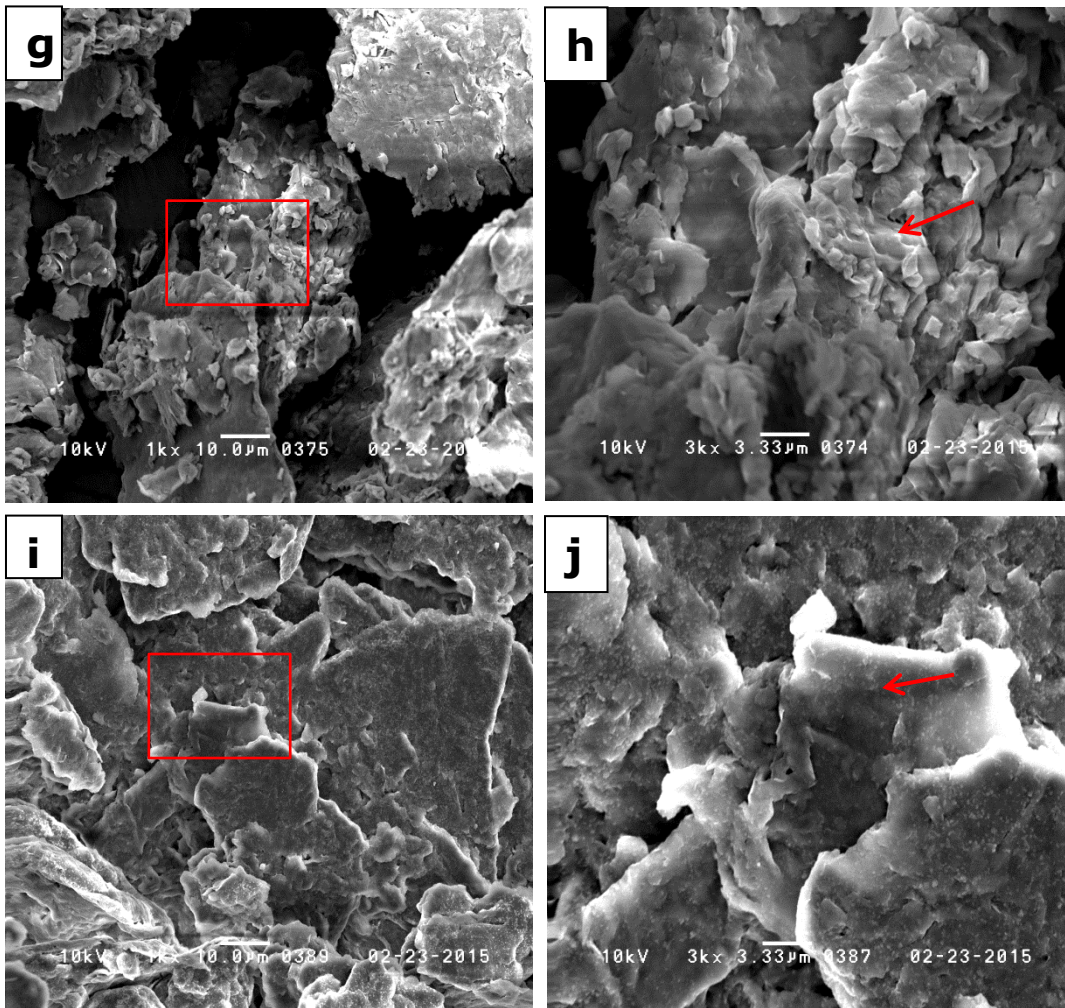
O compósito [SWy-1:8-HQ]-Fe(III) apresenta-se sob forma de túbulos cilíndricos conforme visualizado na **Figura 49 f)**, o que permite associar a presença de espécies hidrox-complexas de Fe(III), pKa 2,19 (HUHEEY, 1975), associando a uma morfologia típica de cristalização de hidróxidos (COSTA et al, 2009), o que não é observado nos compósito na presença de Ni(II) e Co(II).

A avaliação da micrografia do compósito [SWy-1:8-HQ]-Ni(II), **Figura 49 g e h)** indica a presença de um aglomerado de placas maiores de tamanhos variados, quando comparado ao compósito de Fe(III), e ainda um maior distanciamento entre estas, o que corrobora com os resultados de XRD, cujo compósito apresentou espaçamento basal máximo, 21,14 Å.

Já o compósito na presença de Co(II), **Figuras 49 i-j)**, dentre os outros íons foi o que apresentou-se mais aglomerado e com placas depositadas de maneira mais organizada e homogêneas do ponto de vista da superfície, o que se assemelha ao compósito binário. Essa observação sugere que o íon Co(II) provoca menor modificação morfológica que Fe(III) e Ni(II), possivelmente pela maior dificuldade de interação nos sítios do substrato, uma vez que possui o maior raio iônico (0,58 Å), corroborando com resultados de Uv-Vis, análise térmica e XRD no que tange a estabilidade do complexo, apresentado como o último da série.

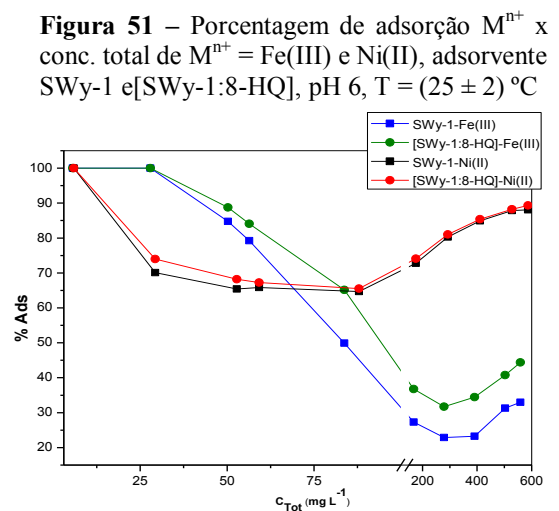
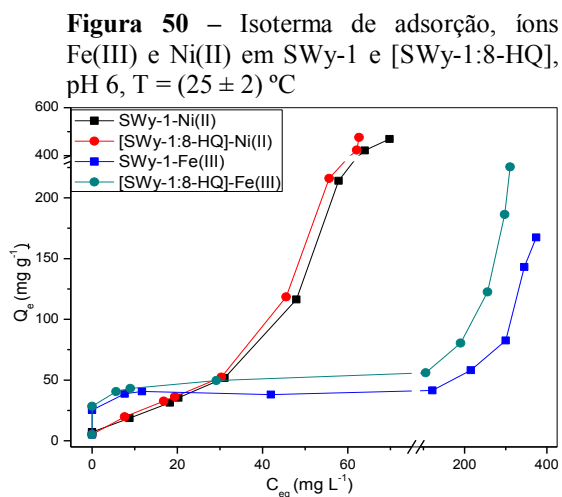
**Figura 49.** Microscopia Eletrônica de Varredura, aumentos 1000 e 3000 X, 10 KV, **a, b)** SWy-1; **c, d)** SWy-1:8-HQ; **e, f)** [SWy-1:8-HQ]-Fe(III); **g, h)** [SWy-1:8-HQ]-Ni(II); **i, j)** [SWy-1:8-HQ]-Co(II)





#### IV.4 Estudo adsortivo

Foi realizado ainda o estudo adsortivo do composto [SWy-1:8-HQ] em comparação com a argila pura tratada, SWy-1, representado na **Figura 50** por meio de isothermas de adsorção de íons Fe(III) e Ni(II).



A avaliação da **Figura 50** sugere uma maior adsorção para o cátion Ni(II), apresentando capacidade de remoção próximas para ambos os adsorventes, quando comparado ao mesmo ensaio na presença de íons Fe(III). As isotermas de adsorção do Fe(III) exibem comportamento distinto uma vez que apresentam adsorção favorecida pelo aumento da concentração até atingir o primeiro platô de saturação em 39,9 mg g<sup>-1</sup> e 42 mg g<sup>-1</sup> para argila pura e compósito, respectivamente.

Visualiza-se para o adsorbato Fe(III) uma maior adsorção quando o adsorvente é o compósito, sendo mais significativa que o observado para o Ni(II). Os resultados corroboram com os de Uv-Vis e análise térmica, uma vez que o complexo formado entre argila-8-HQ-Fe(III) apresenta maior estabilidade. Por outro lado a maior capacidade de adsorção de íon Ni(II) corrobora com o aumento máximo de espaçamento lamelar obtido, 21,14 Å, indicando uma adsorção intensa na região interlamelar.

Está representado na **Figura 51**, a porcentagem de remoção dos íons Fe(III) e Ni(II). Sua avaliação demonstra a superioridade na adsorção de íons Ni(II) e melhor definição na remoção de Fe(III) na presença do complexante orgânico. No entendimento destes resultados, Ni(II) apresenta um valor de pKa 9,40, maior que o do íon Fe(III), 2,19, dessa maneira em pH 6, há a contribuição de espécie hidroxicomplexas, 1:2 e 1:3 (BAES, 1976) dificultando a interação com sítios da argila, apesar do Fe(III) constituir-se um ácido mais duro de Pearson, com menor polarizabilidade que Ni(II), classificado como intermediário, e possuir a preferência pelos sítios de adsorção, na superfície siloxano, ácidos duros (HUHEEY, 1975).

Os modelos matemáticos empíricos Langmuir e Freundlich foram aplicados aos resultados experimentais (**Tabela 3**), para concentração de íons inferiores a 100 mg L<sup>-1</sup>, indicaram correlação ao modelo de Langmuir melhor na presença de íons Fe(III). Observa-se um aumento da capacidade de adsorção para o compósito em relação a argila pura, obtendo respectivamente os seguintes valores de K<sub>L</sub> 55,86 e 41,49 dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>, assumindo uma adsorção em monocamada a considerar a distribuição de espécies hidroxicomplexas.

A constante R<sub>L</sub> possuindo valor entre 0 e 1 relata a adsorção como um processo favorável. É observado ainda um incremento no q<sub>max</sub> quando se emprega o compósito como adsorvente. Comparando os valores obtidos de K<sub>L</sub>, R<sub>L</sub> e q<sub>max</sub> ao estudo da adsorção de Pb(II) em bentonita imobilizada com 8-hidroxiquinolina (ÖZCAN, 2009), respectivamente 0,103 dm<sup>3</sup> mg<sup>-1</sup>, 1,46 x 10<sup>-2</sup> e 139,08 mg g<sup>-1</sup> a 20 °C verifica-se a superioridade dos valores encontrados de K<sub>L</sub> e q<sub>max</sub> para a adsorção de Fe(III).

**Tabela 3:** isotermas linearizadas

		Langmuir				Freundlich		
		$q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (dm <sup>3</sup> mg <sup>-1</sup> )	$R_L$	$r_L^2$	n	$K_F$ (dm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$r_F^2$
Fe	SWy-1	167,37	41,49	$4,29 \times 10^{-3}$	0,998	3,32	16,67	0,600
	C*	225,37	55,86	$3,19 \times 10^{-3}$	0,996	5,99	29,43	0,872
Ni	SWy-1	469,62	26,32	$6,44 \times 10^{-3}$	0,852	0,96	1,07	0,944
	C*	476,15	37,88	$4,48 \times 10^{-3}$	0,889	0,79	0,88	0,941

\*C = compósito: [SWy-1:8-HQ]

O modelo de Freundlich apresentou correlação para adsorbato Ni(II), indicando uma capacidade de adsorção maior para argila pura, visto a similaridade das isotermas empregando os diferentes adsorventes, o que corrobora com os valores da constante n. Tal resultado pode ser explicado por um processo de cinética lenta, quando o adsorbente é compósito comparado a argila pura (KAYA, 2013; GÖK, 2008).

Os parâmetros de Freundlich, obtidos para adsorção de Ni(III) podem ser comparados aos obtidos por Tahir e Rauf, 2003 (TAHIR e RAUF, 2003) para a adsorção de níquel em Bentonita, cujos valores de  $K_f$  e n encontrados para isoterma de Freundlich são superiores ao do presente estudo, quando o adsorbente é argila pura SWy-1. É prudente salientar que o estudo de Tahir e Rauf, 2003 foi realizado em uma faixa de menor concentração que a ensaiada no presente estudo.

## V. CONCLUSÕES

O estudo do sistema 8-HQ em solução aquosa, permite inferir a predominância da espécie dimérica  $(8-HQ)_2$   $\lambda_{\max}$  239 nm. Já as investigações realizadas para o sistema 8-HQ em suspensão aquosa de argila demonstrou a formação do compósito [8-HQ-SWy-1], evidenciando a potencialidade da 8-HQ para a detecção de sítios ácidos presentes na argila, como sonda, na região do ultravioleta.

No que diz respeito aos sistemas aquosos da 8-HQ, pH 6, na presença de íons metálicos Fe(III), Ni(II) e Co(II), fica evidente a formação dos complexos  $[M^{n+}-(8-HQ)_x]^{+n-x}$  para ambos os sistemas. É possível diferenciá-los, uma vez que o complexo formado com íons Ni(II) é mais estável quando comparado aos complexos formados com íons Co(II) e Fe(III), atestado por um deslocamento batocrômico, com  $\lambda_{\max}$  254 para 253 nm e 248 nm respectivamente, porém a sensibilidade do sistema possui comportamento inverso, o complexo  $[Fe(III)-(8-HQ)_x]^{+3-x}$  possui maior sensibilidade. Fato elucidado pelo seu maior coeficiente de absorvidade molar, bem como pela concentração inferior necessária à discriminação do sinal correspondente ao complexo,  $C_{Fe(III)} > 3,766 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

O estudo dos compósitos ternários  $M^{n+}$ -8-HQ -SWy-1 e 8-HQ- $M^{n+}$ -SWy-1 empregando os íons metálicos Fe(III), Ni(II) e Co(II) permitiram inferir a presença de uma nova espécie complexa formada com a participação da argila, do tipo  $\{[>Si - O^-]_x [M^{n+} - (8-HQ)_k]\}^{+n-x-k}$ . Dessa forma é possível afirmar que o sistema [SWy-1:8-HQ] é sensível a presença dos íons metálicos ensaiados.

Comparativamente aos sistemas aquosos,  $M^{n+}$ -8-HQ, evidenciou uma inversão na estabilidade dos complexos ternários para os quais o sistema **argila-8HQ-Fe(III)** se torna mais estável que o complexo de Ni(II) e Co(II). A maior estabilidade verificada para o complexo ternário de íons Fe(III), é possivelmente devida a participação mais efetiva do grupo OH da 8-HQ (ombro 272 nm), aliado a banda de transferência de carga na região do visível ( $\lambda$  585 nm).

As investigações em estado sólido dos compósitos [SWy-1:8-HQ]-  $M^{n+}$ ,  $M^{n+}$  = Fe(III), Ni(II) ou Co(II) permitem elucidar a formação de espécie complexa e sugerir a *priori*, no que diz respeito ao estudo térmico, a maior, estabilidade do complexo formado na presença de íons Fe(III), seguido de Ni(II) e Co(II), o que está em concordância com os estudos espectrofotométricos em suspensão aquosa. O compósito na presença de íons Ni(II), há uma antecipação da etapa de decomposição do complexo, resultado corroborado pela distância interlamelar maior, uma vez que há uma maior condução de calor para a região interlamelar, facilitando a decomposição.

A partir dos resultados obtidos nas análises de XRD, foi possível inicialmente a caracterização da argila, SWy-1, pela verificação de espaçamento interlamelar característico da montmorilonita (12,17 Å). Para os compósitos estudados revelou-se um aumento do espaçamento interlamelar da argila SWy-1 após interação com o complexante orgânico 8-HQ e um incremento a este quando presente íons metálicos  $M^{n+}$  (Ni(II), Fe(III) e Co(II)), com destaque para o compósito na presença de íons Ni(II). Esse comportamento evidencia a intercalação dos mesmos nas argilas, contribuindo à proposta de formação de complexo do tipo  $\{[Si-O^-]_x - [M^{n+} - (8-HQ)_k]\}^{+n-x-k}$ , elucidados pelos resultados de Uv-Vis e análise térmica.

As análises de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) contribuíram para a proposta de formação de espécies complexas, visto as diferenças de coloração, na superfície dos materiais, bem como distinção de organização, tamanho e morfologia das partículas, além de esfoliamento, fatores ligados a formação do compósito.

O estudo adsorptivo comparando a capacidade de adsorção do compósito e argila pura indicou maior adsorção para íons Ni(II), em relação a Fe(III) em concentrações superiores a 70 mg L<sup>-1</sup>. O Fe(III) apresenta alta afinidade pelos adsorvente argila e compósito

(argila-8-HQ) e maior porcentagem de adsorção em relação ao Ni(II) na região de baixa concentração dos íons metálicos. Porém em altas concentrações verifica-se para o Fe(III), um aumento na porcentagem adsorvida quando empregado o compósito, o que contribuiu para ideia proposta de superior estabilidade do complexo formado na presença deste íon.

De acordo com os estudos realizados é possível inferir a eficácia do compósito na adsorção e complexação dos íons metálicos Ni(II) e Fe(III), com destaque para o primeiro, exibindo porcentagens de remoção superiores a 70%. Observa-se que a adsorção é influenciada pela concentração da espécie iônica presente no meio, sendo que para o Fe(III) é superior a 70% em baixas concentrações e verifica-se que o compósito apresenta uma eficiência em torno de 10% maior para a remoção do Fe(III) em relação a argila pura, assim verifica-se a possibilidade de aplicação do compósito na remoção e determinação destes íons em matrizes aquosas.

## VI. PRESPECTIVAS DO ESTUDO

- Caracterização em estado sólido sistema [SWy-1-M<sup>n+</sup>]-8-HQ, M<sup>n+</sup> = Fe(III) e Co(II) técnicas TG/DTG-DTA e MEV;
- Estudo térmico acoplado a espectrometria de massas ou espectroscopia no infravermelho sistema [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, M<sup>n+</sup>= Fe(III), Ni(II) e Co(II);
- Estudo adsorptivo e cinético, Fe(III) e Ni(II), baixas concentrações C<sub>M</sub><sup>n+</sup> < 80 mg L<sup>-1</sup>;
- Determinação das constantes de estabilidade via espectrofotometria, sistema [SWy-1:8-HQ]-M<sup>n+</sup>, M<sup>n+</sup>= Fe(III), Ni(II) e Co(II);
- Estudo da dessorção dos íons Fe(III), Ni(II) e Co(II) no compósito [SWy-1:8-HQ], individualmente e compósitos mistos, determinação dos mesmos por cromatografia iônica ou ICP -AES (*Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry*).
- Aplicação do sistema binário [SWy-1-8-HQ] em ensaios eletroquímicos e para a modificação de eletrodos de disco de platina e investigação do seu comportamento eletroquímico frente aos íons metálicos potencialmente tóxicos, empregando a técnica de voltametria cíclica (*projeto em desenvolvimento paralelo*).

## VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, G.; MASSINI, J.C. Adsorption of atrazine, hydrxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53(5), p. 1612-1619, 2005.

ABDOLMOHAMMAD-ZADEH, H.; NASERI, A.; GALEH-ASSADI, M.; SHABKHIZAN, S. Optimization of solid-phase extraction based on a new sol-gel material using a response surface methodology for the determination of copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 279 – 297, 2013.

ABOLLINO, O.; ACETO, M.; MALANDRINO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. **Water Research**, v. 37, p. 1619–1627, 2003.

AHMAD, N.; HUSSAIN, S.T.; MUHAMMAD, B., MAHMOOD, T.; ALI, Z.; ALI, N., ABBAS, S.M.; HUSSAIN, R.; ASLAM, S.M. Effect of the reaction conditions on al-pillared montmorillonite supported cobalt-based catalysts for fischer tropesch synthesis. **Journal of Nanomaterials and Biostructures**, v. 8, n. 1, p. 347 – 358, 2013.

ALI, T.A.; FARAG, A.A.; MOHAMED, G.G. Potentiometric determination of iron in polluted water samples using new modified Fe(III)-screen printed ion selective electrode. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 2394–2400, 2014.

ALMEIDA NETO, A. F.; VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. G. C. Cu(II) adsorption on modified bentonitic clays: different isotherm behaviors in static and dynamic systems. **Materials Research**, v.15, n.1, p. 114-124, ISSN 1516-1439, 2012.

ALVAREZ-PUEBLA, R.A.; AISA, C.; BLASCO, J.; ECHEVERRI, J.C.; MOSQUERA, B.; GARRIDO, J.J. Copper heterogeneous nucleation on a palygorskitic clay: an XRD, EXAFS and molecular modeling study. **Applied Clay Science**, v. 25, Issues 1–2, p. 103–110, 2004.

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.

AMATI, M.; BELVISO S, CRISTINZIANO, P.L., MINICHINO, C.; LELJ, F. 8-Hydroxyquinoline Monomer, Water Adducts, and Dimer. Environmental Influences on Structure, Spectroscopic Properties, and Relative Stability of Cis and Trans Conformers. **Journal Physical Chemistry A**, v. 111, n. 51, p. 13403-13414, 2007.

ARAUJO, A. L. P.; GIMENES, M. L.; BARROS, M. A. S. D.; SILVA, M. G. C. A kinetic and equilibrium study of zinc removal by Brazilian bentonite clay. **Materials Research**, v. 16, n. 1, p. 128-136, ISSN 1516-1439, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B.H. Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, p. 1153-1161, 2013.

AZEREDO, L. C; AZEREDO, M. A. A.; CURTIUS, A. J. Utilização da 8-hidroxiquinolina em técnicas de pré concentração de íons metálicos em colunas. **Química Nova**, v. 19(4), 1996.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: **Editora Atheneu**, 554p, 2003.

BAES, C. F.; MESMER, R. E.; *The hydrolysis of Cations*. Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1976

BATISTA, T. Estudo das interações entre o corante catiônico azul de metileno e partículas de argila em suspensão aquosa. Processos de migração entre partículas. 2006. 114 f. **Dissertação** Mestrado em Ciências (Físico-química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

BARDAOUI, A.; BCHIR, R.; HAMZAOU, H.; CHTOUROU, R. Porous silicon optical microcavity for chemical sensing application using tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $Alq_3$ ). **The European Physical Journal Applied Physics**, v. 51, Issue 03, p. null-nul, 2010.

BARDEZ, E., DEVOL, I., LARREY, B., VALEUR, B., Excited-state processes in 8-hydroxyquinoline: Photoinduced tautomerization and solvation effects. *Journal of Physical Chemistry B*. v. 101, Issue 39, 25 p. 7786-7793, 1997.

BASÍLIO, M.S.; FRIESE, C.; LENA, J.C.; JÚNIOR, H.A.N.; ROESER, H.M.P. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade de fixação de metais por resíduo de mineradoras de ferro. **Química Nova**, v. 28, n. 5, 2005.

BENTOUAMI, A.; OUALI, M.S. Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. X, p. 270-277, 2005.

BINHARDI, B. D. R.; “Estudo Espectrofotométrico da Interação do Compósito Argilomineral –8-Hidroxiquinolina e Íons Hg(II) E Zn(II).” 2010. 49 f. **Monografia** (Bacharelado em Química Ambiental) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2010.

BLOCK, K. A.; TRUSIAK, A.; AL KATZ; ALIMOVA, A.; WEI, H.; GOTT, P.; GOTTLIEB, P.; STEINER, J. C. Exfoliation and intercalation of montmorillonite by small peptides. **Applied Clay Science**, v. 107, p. 173–181, 2015.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**. Brasília, 14 de dezembro de 2011.

CARRASTAN, D. J. Obtenção e caracterização reológica de nanocompósitos de polímeros estirênicos. 2007, 117 p. **Tese** (Doutorado em Engenharia). - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CHAGAS, A. P. Argilas : Essências da Terra. cap. 1, **Editora Moderna Ltda.**, 1996.

CHANG, P.H.; JEAN, J.S.; JIANG, W.T.; LI, Z. Mechanism of tetracycline sorption on rectroite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, p. 94-99, 2009 apud JIANG, J-Q.; ASHEKUZZAMAN, S. M. Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Current Opinion In Chemical Engineering*, v. 1, p. 191–199, 2012.

CHARY, K. V. R.; SAGAR, G. V.; SRIKANTH, C. S.; RAO, V. V. Characterization and Catalytic Functionalities of Copper Oxide Catalysts Supported on Zirconia. **Journal Physical Chemistry B**, v. 111 (3), p. 543–550. 2007. DOI: 10.1021/jp063335x

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n.1, p. 146-152, 2007.

COSTA, C.; CARVALHO, P. Almeida de; BORDADO, J.C. e NUNES, A.. **Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento**. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, v.21, n.3-4, p. 31-35, 2009.

COTTET, L.; ALMEIDA C.A.P.; NAIDEK, N.; VIANTE, M.F.; LOPES, M.C.; DEBACHER, N.A. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. *Applied Clay Science*, v. 95, p. 25–31, 2014.

DAR, B. A.; BHATTI P.; SINGH, A.P.; LAZAR, A.; SHARMA, P. R.; SHARMA, M.; SINGH, B. Clay entrapped Cu(OH)<sub>x</sub> as an efficient heterogeneous catalyst for ipso-hydroxylation of arylboronic acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 466, p. 60–67, 2013.

DAVIS, J.A.; LECKIE, J. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides. **Environmental Science and Technology**, v. 12, Issue 12, p. 1309-1315, 1978.

DENG, C.; HU, H.; GE, X.; HAN, C.; ZHAO, D.; SHAO, G. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres. **Ultrasonics Sonochemistry**, v.18, Issue 5, p. 932–937, 2011

DUARTE, A. J. A. Modelação da Resposta de Sistemas Sensores Ópticos Fluorescentes para pH, Mg(II), Al(III) e Zn(II). 2003. 165 f. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto. Porto, Portugal, 2003.

ELOUSSAIEF, M.; JARRAYA I.; MOURAD B. Adsorption of copper ions on two clays from Tunisia: pH and temperature effects. **Applied Clay Science**, v. 46, Issue 4, p. 409–413, 2009.

FERTONANI, F. L. ; PASTRE, I. A. ; MAGRI, R. Comportamento Fotofísico do Antraceno em sistemas micro-heterogêneos argila-surfactantes-íons metálicos. **Eclética Química**, v. 34, p. 07-19, 2009.

FRANZIN, B.T.; ZITO C. A.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. CLAY-8HQ COMPOSITE: for removal organoleptic ions Fe(III) and Al(III) of water systems. Anais do XV Internacional Clay Conference, Rio de Janeiro, 2013.

FROST R.L., VASSALLO A.M. The dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, v. 44, p. 635-651, 1996.

FUTALAN, C. M.; KAN, C.-C.; DALIDA, M. L.; HSIEN, K.-J.; PASCUA, C.; WAN, M.-W. Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, p. 528–536, 2011.

GAO, X.; SUN, Y.; ZHU, G.; FAN, J. A green method for the determination of Chromium(VI) and Iron(III) in water by sequential injection analysis and spectrophotometric detection. **Instrumentation Science and Technology**, v.41, p. 500–511, 2013.

GHEDINI, M; LA DEDA, M; AIELLO, I; GRISOLIA A. Synthesis and photophysical characterisation of luminescent zinc complexes with 5-substituted-8-hydroxyquinolines **Journal Chemical Society, Dalton Transactions**, p. 3406–3409, 2002.

GIESE, R. F.; OSS, C. J. VAN. Colloid and surface properties of clays and related minerals. **Surfactant Science Series**, v. 105, p. 9, 1998.

GITIPOUR, S.; BOWERS, M. T.; BODOCSI, A.; J. The Use of Modified Bentonite for Removal of Aromatic Organics from Contaminated Soil. **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 196, p. 191-198, 1997.

GÖK, Ö.; ÖZCAN, A.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. S. Prediction of the kinetics, equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto 8-hydroxy quinoline immobilized bentonite. **Colloids and Surfaces**, v. 317, p. 174-185, 2008.

GOMES, C. F. Argilas - O que são e para que servem. **Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa**, 1986.

GROTTO, H. Z. W. Metabolismo do ferro: uma revisão sobre os principais mecanismos envolvidos em sua homeostase. **Revista Brasileira Hematologia Hemoterapia**. v. 30, p. 390-397, 2008.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of heavy metals on kaolinite and montmorillonite: a review. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 6698-6723, 2012.

HASSANPOOR, S.; KHAYATIAN, G. Combination of Directly Suspended Droplet Microextraction and Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Amounts of Iron and Copper. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 25, e. 4, p. 734-742, 2014.

HOFFBRAND, A. V.; PETTIT, F. E.; MOSS, P. A. H. *Essential Haematology*. 5th ed. Oxford (UK): **Blackwell Publishing**; Chapter 3, Hypochromic anaemias and iron overload; p. 28-43, 2006.

HUHEEY, J. E. *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*. **S I Unit Editions**, 1975.

HUNTER, R. J. *Foundations of Colloid Science*. **Clarendon Press**, Oxford, v. 1, cap.1, 1987.

JIANG, J-Q.; ASHEKUZZAMAN, S. M. Development of novel inorganic adsorbent for water treatment. *Current Opinion in* **Chemical Engineering**, v. 1, p. 191–199, 2012.

JOHNSTON, C.T., TOMBÁ CZ, E. Surface chemistry of soil minerals. In: DIXON, J.B., SCHULZE, D.G. (Eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. **Soil Science Society of America**, p. 37 – 67, 2002 apud TOMBÁ CZ, E., SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27 , p. 75 – 94, 2004.

JUIZ, S.A.; LELES, M.I.G.; CAIRES, A.C.F.; BORALLE N.; IONASHIRO, M. “Thermal decomposition of the magnesium zinc, lead and niobium chelates derived from 8-quinolino”. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 50 p. 625-632, 1997.

KASSEM, A. M., AMIN, A. S. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction. **Food Chemistry**, v. 141, p.1941–1946, 2013.

KAYA, E. M. Ö., ÖZCAN A. S., GÖK, O. ÖZCAN, A. Adsorption kinetics and isotherm parameters of naphthalene onto natural- and chemically modified bentonite from aqueous solutions. **Adsorption**, v. 19, p. 879–888, 2013.

KELLER, W. D.; REYNOLDS R. C.; INOUE, A. Morphology of clay minerals in the smectite-to-illite conversion series by scanning electron microscopy. **Clays Clay Minerals**, v. 34, p. 187–197, 1986.

KHAORAPAPONG, N.; OGAWA , M. Formation of mono(8-hydroxy quinoline) lithium (I) complexin smectites by solid–solid reactions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 71, p. 1644 -1650, 2011.

KHAORAPAPONG, N.; OGAWA, M. In situ formation of bis(8-hydroxyquinoline) zinc(II) complexin the interlayer spaces of smectites by solid–solid reactions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, p. 941-948, 2008.

KUZNIAROWA, A. L. **Organo-clays complexes and interactions**. Marcel Dekker, New York, p. 273, 2002.

LANÇAS, F. M. Extração em fase sólida (SPE). São Carlos: **Rima Editora**, 2004.

LEE., J.D.; “**Química Inorgânica não tão concisa.**” 5º Edição, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1999.

LEE, S.Y.; KIM, S.J. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. **Colloids and Surfaces A: Physicochemistry Engenier Aspects**, v. 211, p. 19–26, 2002.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. Argilas pilarizadas - Uma Introdução. **Química Nova**, v. 22, n.1, p.104-109, 1999.

MACÊDO, J. A. B.; Águas & Águas. 3ª Ed. Belo Horizonte –MG, 2007

Disponível em:

<<http://www.jorgemacedo.pro.br/Cap%C3%ADtulo11%20AguaMineral%20INTERNET%20.pdf>>

Acessado em 05 de julho de 2014

MAJONE, M.; PAPINI, M.P.; ROLLE, E. Modeling lead adsorption on clays by models with and without electrostatic terms. **Journal of colloid and interface science**, v. 179(2), p. 412-425, 1996.

MALAKUL, P.; SRINIVASAN, K. R.; WANG, H. Y. Metal Adsorption and Desorption Characteristics of Surfactant-Modified Clay Complexes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p. 4296 – 4301, 1998.

MANAHAN, S. E. Química Ambiental. 9. ed. Porto Alegre, **Bookman**, 2013.

MASHHADIZADEH, M. H.; SHOAEI, I. S.; MONADI, N. A novel ion selective membrane potentiometric sensor for direct. **Talanta**, v. 64, p. 1048–1052, 2004.

MERCIER, L.; DETELLIER, C. Preparation, characterization and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface of montmorillonite. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 5, p. 1318-1323, 1995.

MILLER, C.C. The Stokes-Einstein Law for Diffusion in Solution. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. v. 106, n. 740, p. 724-749, 1924.

MURRAY, H. Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays. Amsterdam, **Editora Elsevier**, 1ª edição, 2007.

OLEWNIK, E.; GAMAN, K.; CZERWINKI, W. Thermal properties of new composites based on nanoclays, polyethylene and polypropylene. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Netherland, v.101, n.1, p.323-329, 2010.

OLPHEN, H. V.; FRIPIAT, J.J.. Data Handbook for Clay Materials and other Non-Metallic Minerals. **Pergamon, Oxford**, 1979.

ÖZCAN, A. SAFA; GÖK, Ö.; ÖZCAN, A. Adsorption of lead(II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 499–509, 2009.

PAPINI, M.P.; MAJONE, M.; ROLLE, E. Kaolinite sorption of Cd, Ni and Cu from landfill leachates: influence of leachate composition. **Water Science and Technology**, v. 44(2-3), p. 343-350, 2001.

PASTRE, I.A.; NASCIMENTO, O. I.; MOITINHO, A.B.S.; SOUZA, G.R.; IONASHIRO, E.Y.; FERTONANI, F.L. Thermal behaviour of intercalated 8-hydroxyquinoline (oxine) in montmorillonite clay. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 75, n 2, p. 663, Holanda, 2004.

PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M., MIRANDA, J. P., ROSSI, L, F. S.; NETO, P. R. C. Utilização de Argilas para Purificação de Biodiesel. **Química Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

PAVIA, D.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R. Introduction to Spectroscopy. Fourth Edition, **Cengage Learning**, Belmont, 2009.

PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; CAVALCANTI, G. R. S; FONSECA, M. G.; SOUZA, A. G.; ALVES A.P.M. Chitosan-montmorillonitebicomposite as an adsorbent for copper(II) cations from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 61, p. 471-478, 2013.

PEREIRA, P.R. Estudo termoanalítico e fotofísico do sistema argilo mineral 8-hidroxiquinolina com íons metálicos ( $M^{n+}$ ) em suspensão aquosa. 2005. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2005.

PINXTEREN, M.V.; BAUER, C.; POPP, P.; High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, p. 5800–5806, 2009.

LUPI, C. P., FRANZIN, B. T., MARTINS, L. A., SANTOS, C. C. M., PASTRE, I. A., FERTONANI, F. L. Montmorilonita organofílica-Fe(III): estudo térmico, espectrofotométrico e eletroquímico. Anais do IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, p. 01-06, 2014.

RAHMANA, M. M.; KHANA, S. B.; ALAMRYB, K. A.; MARWANIB, H. M.; ASIRIA, A. M. Detection of trivalent-iron based on low-dimensional semiconductor metal oxide nanostructures for environmental remediation by ICP-OES technique. **Ceramics International**, v.40, p. 8445–8453, 2014.

REINOSO, F. R. Adsorbentes en la solución de algunos problemas Ambientales”, Madri: Editora **Cyted**, 2004.

RODRIGUES, M.L. Estudo fotoquímico do sistema estruturado argilomineral-8-hidroxiquinolina com íons de metais pesados. 2007. 66 f. **Monografia** (Bacharelado em Química Ambiental) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” , São José do Rio Preto, 2007.

SANTOS, P.S., Tecnologia de argilas, aplicada argilas brasileiras. São Paulo: **Edgard Blusher**, v. 1 , 2ª. Edição, 1975.

SARTORI, Rogerio Antonio et al. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. **Química Nova**, v. 34, n.4, p. 584-588, 2011

SIGEL, H. In: BANERJEA, D. (Ed.). Coordination Chemistry. **Oxford: Pergamon Press**, p.27-45, 1980.

SILVESTEIN, R. M. ; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Identificação Espectrofotométrica de Compostos Orgânicos, **Editora Guanabara**, 3. edição, 1979.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrofotométrica de compostos orgânicos, **LTC**, Rio de Janeiro, 7ª edição, 2007.

SKOOG, D.A; WEST, D.M. HOLLER, F. J. Fundamentos de Química Analítica. 8ª Edição **Editora Thomson Pioneira**, 2006.

SPARK, K.M.; WELLS, J.D.; JOHNSON, B.B. Characterizing trace-metal adsorption on kaolinite. **European journal of soil science**, v. 46(4), p. 633-640, 1995.

STADLER, M.; SCHINDLER, P. W. Modeling of  $H^+$  and  $Cu^{2+}$  adsorption on calcium montmorillonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 41, n. 3, p. 288-296, 1993.

TABAK, a.; AFSIN, B.; AYGUN, S. F.; KOKSAL, E. Structural characteristics of organo-modified bentonites of different origin. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 2, p. 377–382, 11 dez. 2006.

TAHIR S.S. ; RAUF N. Thermodynamic studies of Ni(II) adsorption onto bentonite from aqueous solution. **Journal Chem. Thermodynamics**, v.35, p.2003–2009, 2003.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e Tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 809-817, 2009.

THOMAS, J.K. Physical aspects of photochemistry and radiation chemistry of molecules adsorbed on  $SiO_2$ ,  $\gamma-Al_2O_3$ , zeolites, and clays. **Chemical Reviews**. v. 93, Issue 1, p. 301-320, 1993.

TOMBÁ CZ, E.; SZEKERES, M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. **Applied Clay Science**, v. 27, p. 75 – 94, 2004.

TORQUATO, L. D. M. Estudo espectrofotométrico e térmico da interação do compósito argilomineral-8HQ com íons de metais tóxicos”. 2009. 73 f. **Monografia** (Bacharelado em Química Ambiental) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2009.

TRIANAFYLLOU, S.; CHRISTODOULOU, E.; NEOU-SYNGOUNA, P. Removal of nickel and cobalt from aqueous solutions by Na-activated bentonite. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 5, p. 567-572, 1999.

TURNQUIST, T.D.; SANDELL, E. B. Stability constants of iron(III)-8-hydroxyquinoline complexes. *Analytica Chimica Acta*, v. 42, p. 239-245, 1968.

UNUABONAH, E.; EI-KHAIARY, M. I.; OLU-OWOLABI, B. I.; ADEBOWALE, K. O. Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system of lead(II) ion. **Chemical engineering Research and Design**, v. 90, p. 1105-1115, 2012.

VELI, S.; ALYÜZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 226–233, 2007.

WANG, R. Y.; WU, J., WANG, L. J.; WANG, R.; DOU, H. J. Spectrofluorometric Determination of Iron II Based on the Fluorescence Quenching of Cadmium/Tellurium Quantum Dots. *Spectroscopy Letters*, v. 47, Issue 6, p. 439-445, 2014.

WEBER Jr., W. J., Adsorption theory, concepts, and models, in *Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application*. v. 19, Chemical Industries, Editora **Marcel Dekker Incorporated**, ch. 1, p. 1–35. 1985.

WU, P.; ZHANG, Q.; DAI Y.; ZHU, N.; DANG, Z.; LI, P.; WU, J.; WANG, X. Adsorption of Cu(II), Cd(II) e Cr(III) ions from aqueous solutions on humic acid modified Ca-montmorillonite. *Geoderma*, v. 164, p. 215-219, 2011.

XU, W.; JOHNSTON, C, T.; PARKER, P.; AGNEW, S. F. Infrared Study of Water Sorption on Na-, Li-, Ca-, and Mg-Exchanged (SWy-1 and SAz-1) Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, n. 1, p. 120–131, 2000.

YU, X.; WEN G.; DENG, J.; JIN, X.; ZHOU, J.; ZHANG, W.; ZHONG C. Novel Main Chain Polymeric Metal Complexes Based on Zn(II) or Cd(II) with Fluorene and 8-Hydroxyquinoline Ligand: Synthesis, Characterization and Photovoltaic Application in DSSCs. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, v. 23, p. 579-586, 2013.

ZARPON, L.; ABATE, G.; SANTOS, L. B.O. MASINI, J. C. Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine. *Analytica Chimica Acta*, v. 579, p. 81–87, 2006.

ZHANG, J.; LI, B.; ZHANG, X.; TIAN, J.; HUANG, G. The correlation between magnetism and structures for new solvent free iron(III) and chromium(III) homoleptic 8-quinolinato complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 2010.

ZHAO, C.; TONG, K.; TAN, J.; LIU, Q.; WU, T.; SUN, D. Colloidal properties of montmorillonite suspensions modified with polyetheramine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v.457, p. 08–15, 2014.